高等院校教材同步辅导及考研复习用书

Spark® 星火·燎原

丛书主编 马德高

本册主编 史雅慧 刘 艳

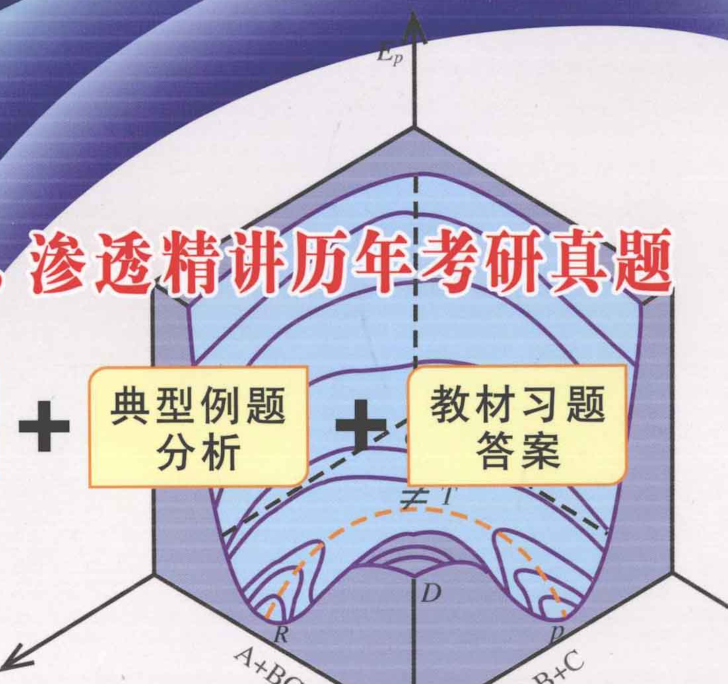
物理化学辅导及习题精解

(南京大学·第五版)

上下册合订

联系考研，渗透精讲历年考研真题

知识内容小结 + 典型例题分析 + 教材习题答案



延边大学出版社

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

丛书主编 马德高

物理化学
辅导及习题精解

（南京大学·第五版）

本册主编 史雅慧
副 主 编 易春良 杨 曦
李灿灿

延边大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学辅导及习题精解 ：南京大学第5版 / 马德高主编. — 延吉 ：延边大学出版社，2011.7

ISBN 978-7-5634-1785-8

Ⅰ. ①物… Ⅱ. ①马… Ⅲ. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 Ⅳ. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第136203号

物理化学辅导及习题精解

主编: 马德高
责任编辑: 何　方
出版发行: 延边大学出版社
社址: 吉林省延吉市公园路977号　　**邮编:** 133002
网址: http://www.ydcbs.com
E-mail: ydcbs@ydcbs.com
电话: 0433-2732435　　**传真:** 0433-2732434
印刷: 淄博恒业印务有限公司
开本: 880×1230　1/32
印张: 17　**字数:** 430千字
版次: 2011年7月第1版第1次印刷
ISBN 978-7-5634-1785-8

定价: 21.80元

前　言

《物理化学》是化工专业最重要的一门基础课之一，也是报考专业硕士研究生的专业考试科目。傅献彩等主编的《物理化学》(第五版)是一套深受读者欢迎并多次获奖的优秀教材，被全国许多院校采用，也是许多学校硕士研究生入学考试的指定教材。为帮助、指导广大读者学好这门课程，我们编写了这本与傅献彩等主编的《物理化学》(第五版)完全配套的《物理化学辅导及习题精解》，以帮助加深对基本概念的理解，加强对基本解题方法与技巧的掌握，进而提高学习能力和应试水平。

本书共分十四章。章节的划分与教材一致。每章包括五大部分内容：

一、知识结构及内容小结：先用网络结构图的形式揭示出本章知识点之间的有机联系，以便于学生从总体上系统地掌握本章知识体系和核心内容；然后简要对每节涉及的基本概念和基本公式进行了系统的梳理，并指出理解与应用基本概念、公式时需注意的问题以及各类考试中经常考查的重要知识点。

二、经典例题解析：精选部分反映各章基本知识点和基本方法的典型例题——其中部分例题选自名校考研真题，给出了详细解答，以提高读者的综合解题能力。

三、历年考研真题评析：精选全国众多知名高校的研究生入学考试真题，做了精心深入的解答。

四、教材习题全解：对教材里该章节全部习题作详细解答，与市面上习题答案不全的某些参考书有很大的不同。在解题过程中，对部分有代表性的习题，设置了“思路探索”以引导读者尽快找到解决问题的思路和方法；安排有“方法点击”来帮助读者归纳解决问题的关键、技巧与规律。有的习题还给出了一题多解，以培养读者的分析能力和发散思维能力。

全书内容编写系统、新颖、清晰、独到，充分体现了如下三大特色：

一、知识梳理清晰、简洁：直观、形象的图表总结，精炼、准确的考点提炼，权威、独到的方法归纳，将教材内容抽丝剥茧、层层展开，呈现给读者简明扼要、层次分明的知识结构，便于读者快速复习、高效掌握，形成稳固、扎实的知识网，为提高解题能力和思维水平夯实基础。

二、能力提升迅速、持续：所有重点、难点、考点，统统归纳为一个个在考试中可能出现的基本题型，然后针对每一个基本题型，举出丰富的精选例题、考研例题，举一反三、深入讲解，真正将知识掌握和解题能力提升高效结合、浑然一体，一举完成。

三、联系考研密切、实用：本书既是一本教材同步辅导，也是一本考研复习用书，书中处处联系考研：例题中有考研试题，同步自测中也有考研试题，更不用说讲解中处处渗透考研经常考到的考点、重点等，为的就是让同学们同步完成考研备考，达到考研要求的水平。

本书在编写的过程中参考了多本同类书籍，吸收了不少养分，在此向这些书籍的编著者表示感谢。由于我们水平有限，书中疏漏与不妥之处，在所难免，敬请广大读者提出宝贵意见，以便再版时更正、改进。

编者

目　录

第 1 章　气体 …… (1)

本章知识结构及内容小结 …… (1)

经典例题解析 …… (5)

历年考研真题评析 …… (12)

本章教材习题全解 …… (13)

复习题参考答案 …… (31)

第 2 章　热力学第一定律 …… (35)

本章知识结构及内容小结 …… (35)

经典例题解析 …… (40)

历年考研真题评析 …… (47)

本章教材习题全解 …… (50)

复习题参考答案 …… (73)

第 3 章　热力学第二定律 …… (80)

本章知识结构及内容小结 …… (80)

经典例题解析 …… (84)

历年考研真题评析 …… (92)

本章教材习题全解 …… (95)

复习题参考答案 …… (115)

第 4 章　多组分系统热力学及其在溶液中的应用 …… (120)

本章知识结构及内容小结 …… (120)

经典例题解析 …… (125)

历年考研真题评析 …… (132)

本章教材习题全解 …… (134)

复习题参考答案 …… (151)

第 5 章　相平衡 …… (154)

本章知识结构及内容小结 …… (154)

经典例题解析 …… (165)

历年考研真题评析 …… (172)

本章教材习题全解 …… (175)

复习题参考答案 …… (194)

第 6 章　化学平衡 …… (198)

本章知识结构及内容小结 …… (198)

经典例题解析 …… (201)

历年考研真题评析 …… (209)

本章教材习题全解 …… (212)

复习题参考答案 …… (236)

第 7 章　统计热力学基础 …… (239)

本章知识结构及内容小结 …… (239)

经典例题解析 …… (242)

历年考研真题评析 …… (248)

本章教材习题全解 …… (250)

复习题参考答案 …… (271)

第 8 章　电解质溶液 …… (276)

本章知识结构及内容小结 …… (276)

经典例题解析 …… (279)

历年考研真题评析 …… (285)

本章教材习题全解 …… (286)

复习题参考答案 …… (307)

第 9 章　可逆电池的电动势及其应用 …… (310)

本章知识结构及内容小结 …… (310)

经典例题解析 …… (312)

历年考研真题评析 …… (319)

本章教材习题全解 …… (321)

复习题参考答案 …… (354)

第 10 章　电解与极化作用 …… (358)

本章知识结构及内容小结 …… (358)

经典例题解析 …… (361)
历年考研真题评析 …… (366)
本章教材习题全解 …… (368)
复习题参考答案 …… (382)

第 11 章　化学动力学基础(一) …… (385)
本章知识结构及内容小结 …… (385)
经典例题解析 …… (390)
历年考研真题评析 …… (397)
本章教材习题全解 …… (400)
复习题参考答案 …… (429)

第 12 章　化学动力学基础(二) …… (433)
本章知识结构及内容小结 …… (433)
经典例题解析 …… (437)
历年考研真题评析 …… (444)
本章教材习题全解 …… (446)
复习题参考答案 …… (466)

第 13 章　表面物理化学 …… (472)
本章知识结构及内容小结 …… (472)
经典例题解析 …… (475)
历年考研真题评析 …… (480)
本章教材习题全解 …… (482)
复习题参考答案 …… (494)

第 14 章　胶体分散系统和大分子溶液 …… (499)
本章知识结构及内容小结 …… (499)
经典例题解析 …… (502)
历年考研真题评析 …… (506)
本章教材习题全解 …… (507)
复习题参考答案 …… (518)

期末测试题及参考答案(两套) …… (522)

第 1 章 气 体

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 气体
  - 气体分子动理论
    - 分子动理论公式
    - 几个经验定律
      - Boyle -Marriote 定律
      - Charles-Gay-Lussac 定律
      - Avogadro 定律
      - 理想气体的状态方程
      - Dalton 分压定律
      - Amagat 分体积定律
    - 分子平均平动能与温度的关系
  - 气体分子的分布
    - Maxwell 速率分布定律
    - 分子平均动能分布
    - 分子速率的三个统计平均值
    - 气体分子在重力场中的分布
  - 分子的碰撞频率与平均自由程
    - 分子的互碰频率
      - 同种气体分子
      - 两种气体分子
      - 分子与器壁
    - 分子的平均自由程
  - 非理想气体
    - 压缩因子的定义及应用
    - van der Walls 方程式

【本章内容小结】

1. 理想气体状态方程式

$pV = nRT$，或 $pV_m = RT$

式中 p，V，T 及 n 的单位分别是 Pa，m^3，K 及 mol。

$V_m = \frac{V}{n}$ 为气体的摩尔体积，单位为 $m^3 \cdot mol^{-1}$

$n = \frac{m}{M}$ 为气体的物质的量

R 为摩尔气体常数，近似为 $R = 8.314510 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

此公式适用于理想气体，对于低压气体也可近似地应用。

2. 气体分子动理论的基本公式

$pV = \frac{1}{3}mNu^2$ 或 $p = \frac{1}{3}mnu^2$，

此式为联系宏观可测量与微观不可测量之间的桥梁

式中 $u = \sqrt{\frac{\sum_i n_i u_i^2}{W}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 称为根均方速率，$k_B = \frac{R}{L}$ 为玻耳兹曼常数。

n 为单位体积内的分子数

N 为体积为 V 的容器内的分子总数

m 为每个分子的质量

3. 5 个经验定律

(1) Boyle -Marroiote(波义耳 — 马利奥特) 定律：

$pV = \frac{1}{2}mu^2 \cdot N \cdot \frac{2}{3} = C$

即定温下一定量的气体，其体积与压力成反比

(2) Charles-Gay-Lussac(查理 — 盖·吕萨克) 定律：

$\overline{E}_t = \frac{1}{2}mu^2$，$V_t = V_0 T\alpha = C'T$，$\alpha$ 为体积膨胀系数

即对定量的气体，在定压下，体积和 T 成正比

(3) Avogadro 定律(阿伏加德罗) 定律

$N_1 = N_2$

同温同压下，同体积的各种气体所含有的分子个数相同

(4) Dalton(道尔顿) 分压定律：

混合气体的总压等于各气体分压之和。

$p = p_1 + p_2 + \cdots = \sum_B p_B$ 或 $\frac{p_i}{p} = x_i$，x_i 是摩尔分数

(5) Amagat(阿马格) 分体积定律

在一定的温度和压力下，混和气体的体积等于组成该混合气体的各组分的体积之和。

即 $V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum_B V_B$　求 $V_i = Vx_i$

4. Boltzmanw(玻耳兹曼)常数 k_B

$pV=nRT$, $n=\frac{N}{L}$,令$\frac{R}{L}=k_B$,这里 L 是 Avogadro 常数

$pV=Nk_BT$

5. 分子平均平动能与温度的关系

$$f(T)=\frac{1}{2}mu^2=\overline{E}_t$$

$$\overline{E}_t=\frac{3}{2}k_BT$$

$E_{t,m}=\frac{3}{2}kT$(数量为 1 mol 的分子)

6. 理想气体状态图也称为相图

概念:以 p,V,T 为空间坐标,气体的某个状态可用该空间坐标的一定点来代表,众多状态点在空间坐标系中就构成一曲面,且满足$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}$,此曲面就称为理想气体状态图或相图。

内容:(1) p,V,T 空间坐标系

(2) 空间坐标系的每一个点代表理想气体的某一特定状态

(3) 各状态点满足$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}$

7. MaxWell 速率分布

(1) $f(v)=\frac{\mathrm{d}N_v}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\times\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)V^2\mathrm{d}v$

$f(v)=\frac{\mathrm{d}N_v}{v}$ 称为分布函数,是一个与 v 及温度有关的函数,代表分子速率介于 $v\sim v+dv$ 之间的总分子数的分数。

(2) V_m,V_a 及 u 之间的关系

$$V_m:V_a:u=\sqrt{\frac{2kT}{m}}:\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}:\sqrt{\frac{3kT}{m}}=1:1.128:1.224$$

V_m 最概然速率为 MaxWell 速率分布曲线上最高点所对应的速度

$V_m=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$ 或 $V_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$

V_a 平均速率即所有分子速率的算术平均值

$V_a=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$ 或 $V_a=\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$

u 根均方速率:$u=\sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$ 或 $u=\sqrt{\frac{3kT}{M}}$

8. 分子平动能分布

$$\frac{\mathrm{d}N_E}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5}\mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}E^{\frac{1}{2}}}\mathrm{d}E$$

$\frac{\mathrm{d}N_E}{N}$ 为能量分布函数,代表分子能量处于 $E\sim(E+\mathrm{d}E)$ 之间的分子占总分子的总

数

$\frac{N_{E_1\to\infty}}{N}=e^{-\frac{E_1}{kT}}$ 为能量超过 E 的分子占总分子数的总数

$\frac{N_{E_2\to\infty}}{N_{E_1\to\infty}}=e^{\frac{-(E_2-E_1)}{kT}}$ 为能量超过 E_2 与能量超过 E_1 的分子数的比值。

9. Boltzmann(玻耳兹曼公式)

$$\rho=\rho_0\exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)\text{或}\, n=n_0\exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

$$p=p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{kT}\right)\text{或}\, p=p_0\exp\left(-\frac{mgh}{RT}\right)$$

指出了分子在重力场的分布规律：即压力、密度、单位体积中的分子数与高度的关系。

10. 分子的碰撞频率与平均自由程

(1) 自由程 l 与平均自由程 $\bar{l}$

自由程 l：分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程。

平均自由程 $\bar{l}$：自由程不断地无规则的改变，自由程的平均值为平均自由程。

(2) 分子的碰撞次数为 z'

一个分子移动，其他分子不动时：$z'=v_a\pi d^2 n$。

若均移动，平均计算：$z'=\sqrt{2}v_a\pi d^2 n$。

d：有效路径指两个分子的质心碰撞时所能达到的最短矩离，往往稍大于两分子半径之和。

(3) 分子的正碰频率：

单位时间、单位体积中分子平均相互碰撞的总次数 z：

一种气体：$z=\frac{3}{\sqrt{3\pi}}n^2\pi d^2 u=2n^2\pi d^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$

A、B 两种分子：$z=\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}n_A n_B$

(4) 分子与器壁的碰撞频率：

z''：单位时间与单位面积器壁的碰撞频率。

$$z''=n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}=\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

11. Graham(格拉罕姆)的隙流定律

隙流速度与其摩尔质量的平方根成反比，即 $\frac{v'_A}{v'_B}=\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$

隙流：气体分子通过小孔向外流出

12. 压缩因子 Z

在压力较高或温度较低时，用来衡量实际气体与理想气体偏差的大小

$$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{pV}{nRT}$$

说明：(1) 理想气体：$Z=1$，$pV_m=RT$

(2) 实际气体：$Z>1, pV_m>RT$。表明同温同压下，实际气体的体积大于按理想气体方程计算结果，即实际气体的可压缩性比理想气体小。

(3) 实际气体 $Z<1$，情况与 $Z>1$ 时相反。

13. van der Walls(范德华) 方程式(范氏方程)

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$$

两个修正因子 a 和 b

b：分子自身体积的修正项，压力较大时，分子的活动空间变小，故分子自身的体积不能忽略。

a：分子间引力的校正因素项，压力较大时，必须考虑分子间的引力，修正为，$p_i \propto \frac{1}{V_m^2}$ 求 $p_i=\frac{a}{V_m^2}$

根据范氏方程曲线的临界点曲线的极大点，极小点和转折点，三点的重合，可得 $V_{m,c}=3b, T_c=\frac{8a}{27Rb}, p_c=\frac{a}{27b^2}$

由此可通过 p_c, T_c 计算 a, b

$a=\frac{27R^2T_c^2}{64p_c}, p_c=\frac{a}{27b^2}$($V_{m,c}$ 准确度较差，不予采用)

14. van der Walls 对比状态方程式

$$(\pi+\frac{3}{\beta^2})(3\beta-1)=8\tau,$$

这里：$\pi=\frac{p}{p_c}$ 为对比压力，$\beta=\frac{V_m}{V_{m,c}}$ 为对比体积，$t=\frac{T}{T_c}$ 为对比温度

此时，各物质的状态称为对比状态，此关系式称为对比状态定律，即相同的对比温度和对比压力之下，就有相同的对比体积。

经典例题解析

例 1 恒温 300 K 时，采钢瓶中装有压力为 1.80 MPa 的理想气体 B，后从钢瓶中放出部分 B 气体，使瓶中气体的压力变为 1.60 MPa。放出的气体在体积为 20 dm^3 的抽真空容器中压力为 0.10 MPa，试求钢瓶的体积。

【思路探索】 假设钢瓶的体积为 V，若 $T=300$ K，钢瓶压力 $p_1=1.80$ MPa 时气体 B 的物质的量为 n；放出 n_1 mol 气体 B 后，钢瓶的压力 $p_2=1.60$ MPa，剩余气体 B 的物质的量为 n_2。

【解题过程】 由题目可知，放出的气体 B 在 $T=300$ K，压力 $p_1=0.10$ MPa 下，体积 $V_1=20\ dm^3$，可根据理想气体的状态方程求出这部分气体的物质的量 n_1，即

$p_1V_1=n_1RT, n_1=\frac{p_1V_1}{RT}$

$$n_1 = \frac{0.10\times10^6\ \mathrm{Pa}\times20\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}} = 0.801\ 8\ \mathrm{mol}$$

设钢瓶的体积为 V，未放气之前 B 气体的总物质的量为 n，则放出后剩余气体的物质的量为 $n_2 = n - n_1$，放气前压强为 $p = 1.80$ MPa，放气后压强 $p_2 = 1.60$ MPa

根据理想气体状态方程可得

$pV = nRT$

$p_2V = n_2RT = (n - n_1)RT$

两式相比可得

$\frac{p}{p_2} = \frac{n}{n-n_1}$ 即 $\frac{1.80\ \mathrm{MPa}}{1.60\ \mathrm{MPa}} = \frac{n}{n-0.801\ 8\ \mathrm{mol}}$

解之得 $n = 9\times0.801\ 8$ mol

则 $pV = nRT$，

即 $1.80\times10^3\ \mathrm{Pa}\times V = 9\times0.801\ 8\ \mathrm{mol}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}$

解之得 $V = 0.01\ \mathrm{m}^3$

所以钢瓶的体积为 $0.01\ \mathrm{m}^3$。

例 2 如图 1-1 所示，一带隔板的容器中，两侧分别有同温同压的氢气与氮气，二者均可视为理想气体。

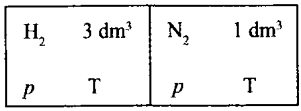


图 1-1

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板，且隔板本身的体积可忽略不计，试求两种气体混合后的压力。

(2) 隔板抽出前后，H_2 与 N_2 的摩尔体积是否相同。

(3) 隔板抽去后，混合气体中 H_2 与 N_2 的分压力比以及它们的分体积各为若干？

【思路探索】 利用理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 以及 Dalton 分压定律与 Amagat 分体积定律来解。

【解题过程】 (1) 由题意可知，H_2 和 N_2 均为理想气体，且混合前 $V_{H_2} = 3V_{N_2}$ 同温同压的条件，由理想气体的状态方程可知

$$\frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} = \frac{V_{H_2}}{V_{N_2}} = \frac{3}{1}$$

混合前，气体压力为 $p_1 = \frac{n_{N_2}RT}{1\ \mathrm{dm}^3} = \frac{n_{H_2}RT}{3\ \mathrm{dm}^3}$

混合前，气体总压力 $p_2 = (n_{N_2} + n_{H_2})\times\frac{RT}{V} = \frac{4n_{N_2}RT}{4\ \mathrm{dm}^3} = \frac{n_{N_2}RT}{1\ \mathrm{dm}^3}$

所以两种气体混合后压力保持不变。

(2) 由(1)可知，混合前后两种气体的压力不变，由理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 则 $pV_m = RT$ 又由题意可知，温度不变，故摩尔体积保持不变。

(3) 由(1)可知 $\frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} = \frac{3}{1}$ 设 H_2，N_2 的摩尔分数为 y_{H_2}，y_{N_2}

则 $y_{H_2} = \frac{3}{4}$，$y_{N_2} = \frac{1}{4}$

根据 Dalton 分质定律可知 $\frac{p_{H_2}}{p_{N_2}} = \frac{y_{H_2}\cdot p}{y_{N_2}\cdot p} = \frac{3}{1}$

根据 Amagat 分体积定律

$$V_{H_2} = y_{H_2} \cdot V = \left(\frac{3}{4}\times 4\right)\text{dm}^3 = 3\ \text{dm}^3 \cdot V_{N_2} = y_{N_2} \cdot V$$

$$= \left(\frac{1}{4}\times 4\right)\text{dm}^3 = 1\ \text{dm}^3$$

所以 H_2 与 N_2 的分压之比为$\frac{3}{1}$，H_2 的体积为 3 dm^3，N_2 的体积为 1 dm^3。

例 3 (1) 大气是由多组分气体混合而成。若视大气为单一理想气体，其平均摩尔质量为 $29\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算下列离地面不同高度处的大气压力为多少，设地面大气压力为 p_0，温度为 20 ℃。

(a) 高度为 15 cm 的实验器皿顶部。

(b) 世贸大厦 411 m 顶部。

(c) 喜马拉雅山顶 8 844 m 处，设山顶温度为 −40 ℃。

(2) 大气实为理想气体混合物，各组分间无相互作用，独立行事，试分析在喜马拉雅山顶处：

(a) 何种气体最富集(即各组分气体在山顶压力与地面压力之比值何者最高)？

(b) 在山顶处大气组成为多少？已知地面处大气组成为 $x_{O_2}=0.208$，$x_{N_2}=0.782$，$x_{Ar}=0.009\ 4$，$x_{CO_2}=0.000\ 3$。

【思路探索】 将空气看作是理想气体，其在重力场中的分布情况根据 Boltzmann 公式 $p=p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由题意可知视大气为单一理想气体，其平均摩尔质量为 $29\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，根据气体分子在重力场中的分布，则大气随高度分布符合 Boltzmann 分布公式，则

$$p=p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

当温度为(273 + 20) K = 293 K 时，

$$\frac{Mg}{RT} = 29\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times 9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}/(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293\ \text{K})$$

$$= 1.166\ 67\times10^{-4}\ \text{m}^{-1}$$

(a) 高度为 15 cm 器皿顶部：

$$p=p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = p_0\exp(-1.166\ 67\times10^{-4}\ \text{m}^{-1}\times 15\times10^{-2}\ \text{m})$$

$$=0.999\ 98p_0$$

(b) 世贸大厦 411 m 顶部：

$$p=p_0\exp(-1.166\ 67\times10^{-4}\ \text{m}^{-1}\times 411\ \text{m}) = 0.953\ 2p_0$$

(c) 喜马拉雅山顶 8 844 m 处，温度取山顶与地面的平均值，即

$$T=\frac{1}{2}[293+(273-40)]\text{K} = 263\ \text{K}$$

$$p=p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= p_0 \exp\left(-\frac{29\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}\times8\ 844\ \text{m}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times263\ \text{K}}\right)$$

$$= 0.316\ 8p_0$$

(2) 根据题意可知，大气实际上是理想气体混合物，各组分间无相互作用，在重力场中各组分遵守 Boltzmann 分布公式。

各组分在山顶压力与地面压力比为 Boltzmann 因子：

$$\frac{p_B}{p_{0,B}} = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

(a) 显然上式中 M 越小，Boltzmann 因子越大，反之亦然。在 O_2，N_2，Ar，CO 中以 M_{N_2} 最小，山顶最富集，以 M_{CO_2} 最大，山顶最稀薄。

(b) 在山顶处：

$$\frac{gh}{RT} = 9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}\times8\ 844\ \text{m}/(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times263\ \text{K})$$

$$= 39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol}$$

各组分在山顶压力计算如下：

$$p_{O_2} = p_{0,O_2}\exp\left(-\frac{M_{O_2}gh}{RT}\right)$$

$$= 0.208p_0\exp(-32\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol})$$

$$= 0.058\ 50p_0$$

$$p_{N_2} = p_{0,N_2}\exp\left(-\frac{M_{N_2}gh}{RT}\right)$$

$$= 0.782p_0\exp(-28\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol})$$

$$= 0.257p_0$$

$$p_{Ar} = p_{0,Ar}\exp\left(-\frac{M_{Ar}gh}{RT}\right)$$

$$= 0.0094p_0\exp(-39.95\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\ \text{mol})$$

$$= 1.929\times10^{-3}p_0$$

$$p_{CO_2} = p_{0,CO_2}\exp\left(-\frac{M_{CO_2}gh}{RT}\right)$$

$$= 0.003p_0\exp(-44\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol})$$

$$= 5.244\times10^{-5}p_0$$

则 $p_总 = p_{O_2} + p_{N_2} + p_{Ar} + p_{CO_2} = 0.318\ 2p_0$

根据 Dalton 分压定律，山顶处各组分气体的组成如下：

$x_{O_2} = p_{O_2}/p_总 = 0.058p_0/0.318\ 2p_0 = 0.183\ 8$

$x_{N_2} = p_{N_2}/p_总 = 0.257\ 7p_0/0.318\ 2p_0 = 0.809\ 9$

$x_{Ar} = p_{Ar}/p_总 = 1.929\times10^{-3}p_0/0.318\ 2p_0 = 0.006\ 1$

$x_{CO_2} = p_{CO_2}/p_总 = 5.244\times10^{-5}p_0/0.318\ 2p_0 = 0.000\ 16$

例 4 室温下一高压釜内为常压的空气，向釜内通氮直到压力为 $4p_0$，然后将釜内混合气体排出直至恢复常压 p_0，重复三次，求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。若使釜内气体含氧的摩尔分数小于 1.0×10^{-5}，需通氮几次？设空气

中氧、氮的摩尔分数之比为1∶4。

【思路探索】 向高压釜内每次充入N_2前后，O_2的分压保持不变，然而根据Dalton分压定律递推出釜内的气体经n次置换后，O_2的摩尔分数的表达式。

【解题过程】 温度一定时，每次充氮气前后，氧的分压保持不变。每次排气前后，氧的摩尔分数保持不变。置换前氧的摩尔分数$y_0=0.2$。

第一次充气后氧的摩尔分数 $y_1=\frac{y_0p_0}{4p_0}=y_0\left(\frac{p_0}{4p_0}\right)$

第一次放气后氧的分压 $p_1=y_1p_0=y_0\left(\frac{p_0}{4p_0}\right)p_0$

第二次充气后氧的摩尔分数 $y_2=\frac{p_1}{4p_0}=y_0\left(\frac{p_0}{4p_0}\right)^2$

第二次放气后氧的分压 $p_2=y_2p_0=y_0\left(\frac{p_0}{4p_0}\right)^2p_0$

第三次充气后氧的摩尔分数 $y_3=\frac{p_2}{4p_0}=y_0\left(\frac{p_0}{4p_0}\right)^3$

由以上推导可知，经n次置换后，氧的摩尔分数

$$y_n=y_0\left(\frac{p_0}{4p_0}\right)^n=y_0\left(\frac{1}{4}\right)^n$$

所以重复三次后氧的摩尔分数为

$$y_3=0.2\times\left(\frac{1}{4}\right)^3=0.003\ 125$$

若使釜内气体含氧的摩尔分数小于1.0×10^{-5}，则

$$1.0\times10^{-5}\geqslant0.2\times\left(\frac{1}{4}\right)^n$$

$$\lg(10^{-5})\geqslant\lg0.2+n\lg0.25$$

$$n\geqslant7.14$$

所以需通氮8次。

例5 300 K时，某容器中含有H_2与N_2，总压力为150 kPa。若温度不变，将N_2分离出后，容器的质量减少了14.01 g，压力降为50 kPa。试计算(a)容器的体积；(b)容器中H_2的质量；(c)容器中H_2与N_2的摩尔分数。

【思路探索】 根据题意结合Dalton分后定律，经分析得到H_2和N_2的各自的分压，然后结合理想气体的状态方程$pV=nRT$进行求解。

【解题过程】 根据题意可知，容器中N_2的质量$m(N_2)=14.01$ g，各气体的分压力：$p(H_2)=50$ kPa，$p(N_2)=100$ kPa。

(a) $n(N_2)=m(N_2)/M(N_2)=14.01\ \text{g}/28.013\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$=0.500\ \text{mol}$

根据理想气体的状态方程，容器的体积：

$$V=n(N_2)RT/p(N_2)$$
$$=\{0.500\times8.314\times300/(100\times10^3)\}\ \text{m}^3=12.47\times10^{-3}\ \text{m}^3$$

(b) $pV=\{n(N_2)+n(H_2)\}RT=\left\{0.500\ \text{mol}+\frac{m(H_2)}{M(H_2)}\right\}RT$

$m(H_2) = (pV/(RT) - 0.500\ mol)M(H_2)$

$= \{150 \times 10^3 \times 12.47 \times 10^{-3}/(8.314 \times 300) - 0.500\} \times 2.016 \times 10^{-3}\ kg$

$= 0.504 \times 10^{-3}\ kg$

也可用分压的概念求 $m(H_2)$。

$n(H_2) = m(H_2)/M(H_2) = p(H_2)V/(RT)$

$= 50 \times 10^3\ kPa \times 12.47 \times 10^{-3}\ m^3/(8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 300\ K)$

$= 0.250\ 0\ mol$

$m(H_2) = 0.250\ 0\ mol \times 2.016 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1} = 0.504 \times 10^{-3}\ kg$

(c) $y(N_2) = n(N_2)/\{n(N_2) + n(H_2)\}$

$= 0.500/(0.500 + 0.250\ 0) = 0.666\ 7$

$y(H_2) = 1 - y(N_2) = 0.333\ 3$

例6 求 C_2H_4 在 150 ℃、100 MPa 下的密度。(a) 用理想气体状态方程式求；(b) 用双参数压缩因子图求。其实测值为 442.06 $kg \cdot m^{-3}$。

【思路探索】 (1) 利用理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 的变形即 $pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$，代入数据直接进行求解。(2) 查表得到 C_2H_4 的临界温度和临界压力，求出对比温度和对比压力，从而查图得到压缩因子 Z，根据 $pV_m = ZRT$ 进行求解。

【解题过程】 $M(C_2H_4) = 28.054 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$，$p = 100 \times 10^6\ Pa$，$T = 432.15\ K$

(a) 用理想气体状态方程计算 C_2H_4 的密度：

由 $pV = nRT$，可知 $pV = \frac{m}{M}RT$，则 $\rho = \frac{pM}{RT}$

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{100 \times 10^6\ Pa \times 28.054 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 423.15\ K}$$

$= 797.4\ kg \cdot m^{-3}$

(b) 用压缩因子图计算：

经查表，C_2H_4 的临界温度 $T_c = 282.34\ K$，临界压力 $p_c = 5.039\ MPa$

对比温度：$\tau = T/T_c = 423.15\ K/282.34\ K = 1.50$

对比压力：$\pi = p/p_c = 100\ MPa/5.039\ MPa = 19.85$

根据 T_τ 及 p_τ，由教材图 1.21 查得压缩因子 Z 约为 1.87。

$pV = ZnRT = Z(m/M)RT$，由此式可知

$\rho(实际) = pM/ZRT = \rho(理想)/Z$

$= 797.4\ kg \cdot m^{-3}/1.87 = 426.4\ kg \cdot m^{-3}$

上述计算表明，对于高压气体，用压缩因子图计算的结果更符合实际，它与实测值只相差 3.5%。

例7 当压力为 100 kPa 时，O_2 的密度是 3.33 $g \cdot dm^{-3}$，计算 O_2 的温度、根均方速率、最概然速率和平均速率。

【思路探索】 将理想气体的状态方程 $pv = nRT$ 进行变形，得到与密度 ρ 有关的式子即 $p = \frac{\rho}{M}RT$。根据题意所给数据求出 O_2 在此状态下的温度，然后代入根均方速

率、最概然速率和平均速率直接求解。

【解题过程】 根据理想气体的状态方程，进行变形整理可得

$$pV=nRT=\frac{m}{M}RT, p=\frac{m}{VM}RT=\frac{\rho}{M}RT$$

$$T=\frac{pM}{\rho R}=\left(\frac{100\times10^3\times32\times10^{-3}}{3.33\times8.314}\right)\text{ K}=115.6\text{ K}$$

根均方速率

$$u=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\left(\sqrt{\frac{3\times8.314\times115.6}{32\times10^{-3}}}\right)\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}=300.18\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

最概然速率

$$v_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=\left(\sqrt{\frac{2\times8.314\times115.6}{32\times10^{-3}}}\right)\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}=245.10\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

平均速率

$$v_a=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=\left(\sqrt{\frac{8\times8.314\times115.6}{3.14\times32\times10^{-3}}}\right)\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

例8 设氧分子的直径 $d=3\times10^{-10}$ m，计算在标准状况下的氧分子的平均自由程，并计算温度为 0 ℃ 时，压力(Pa) 要降到多少时氧分子的平均自由路程才能增加到 1 cm。

【思路探索】 根据分子的平均自由程公式 $\bar{l}=\frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$ 求出 O_2 在标况下的平均自由程 $\bar{l}$，然后再根据公式 $V=\sqrt{2}N\pi d^2\bar{l}$ 的体积，根据等温下 $pV=$ 常数，将 V 代入此式进行求解。

【解题过程】 平均自由程为

$$\bar{l}=\frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}[6.022\times10^{23}/(22.4\times10^{-3}\text{ m}^3)\times3.1416\times(3\times10^{-10})\text{ m}]^2}$$

$$=9.30\times10^{-8}\text{ m}$$

$$\bar{l}=\frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}=\frac{1}{\sqrt{2}(N/V)\pi d^2}$$

所以 $V=\sqrt{2}N\pi d^2\bar{l}$

在等温下：

$$p_1V_1=p_2V_2$$

$$p_2=\frac{p_1V_1}{V_2}=p_1\frac{\sqrt{2}N\pi d^2\bar{l}_1}{\sqrt{2}N\pi d^2\bar{l}_2}=p_1\frac{\bar{l}}{\bar{l}_2}$$

$$=101\,325\text{ Pa}\times\frac{9.30\times10^{-8}\text{ m}}{10^{-2}\text{ m}}=0.942\text{ Pa}$$

例9 在 2.6 dm^3 真空容器中，装入 5.25 g Cl_2 和 4.82 g SO_2。190 ℃ 时 Cl_2 和 SO_2 部分反应为 SO_2Cl_2，假如容器压力变为 201.235 kPa，求平衡时各气体的分压力。

【思路探索】 根据理想气体的状态方程求出参加反应的 Cl_2 和 SO_2 的物质的量，计算各气体的摩尔分数，然而根据 Dalton 分压定律进行求解。

【解题过程】 由题意知，$V = 2.6\ dm^3$，$T = 463.15\ K$，$p = 201.235\ kPa$

$$n(Cl_2) = \frac{m(Cl_2)}{M(Cl_2)} = \left(\frac{5.25}{70.905}\right)\ mol = 0.074\ 04\ mol$$

$$n(SO_2) = \frac{m(SO_2)}{M(SO_2)} = \left(\frac{4.82}{64.065}\right)\ mol = 0.075\ 24\ mol$$

设参与反应的 Cl_2 为 x mol，

	Cl_2	+	SO_2	$\longrightarrow$	SO_2Cl_2
平衡时	$0.074\ 04\ mol - x$		$0.075\ 24\ mol - x$		x

$$n(总) = 0.149\ 28\ mol - x = \frac{pV}{RT} = \frac{201\ 235 \times 2.6 \times 10^{-3}}{8.314 \times 463.15} = 0.135\ 9\ mol$$

$n(SO_2Cl_2) = x = 0.013\ 38\ mol$

$n(Cl_2) = 0.060\ 66\ mol$

$n(SO_2) = 0.061\ 86\ mol$

$$y(Cl_2) = \frac{n(Cl_2)}{n(总)} = 0.446\ 4$$

$$y(SO_2) = \frac{n(SO_2)}{n(总)} = 0.455\ 2$$

$$y(SO_2Cl_2) = \frac{n(SO_2Cl_2)}{n(总)} = 0.098\ 45$$

根据 Dalton 分压定律，平衡时各气体分压：

$p(Cl_2) = p(总)y(Cl_2) = 201.235\ kPa \times 0.446\ 4 = 89.83\ kPa$

$p(SO_2) = P(总)y(SO_2) = 201.235\ kPa \times 0.455\ 2 = 91.60\ kPa$

$$p(SO_2Cl_2) = p(总) - p(SO_2) - p(Cl_2) = 19.81\ kPa$$

历年考研真题评析

例 1 （北京理工大学，2005 年）在 300 K 时，体积为 10 dm^3 的钢瓶中储存有压力有 7 599.4 kPa 的 O_2，试用范德华方程计算钢瓶中氧气的物质的量。

【思路探索】 本题考察目的范德华方程式 $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ 的求解，这是一个关于 n 的高次方程，需采用多次迭代得到精确解。

【解题过程】 适用于气体物质的量为 n 的范德华方程为

$$\left(p + \frac{an^2}{V_2}\right)(V - nb) = nRT$$

将此式展开，整理可得

$$abn^2 - aVn^2 + (bp + RT)V^2 n - pV^3 = 0$$

本式对于 n 或是对于 V 皆为完整的一元二次方程式，对于这类高次方程或其它复杂的方程式，一般都采用牛顿迭代法求近似解。

由题意知 $T = 300\ \text{K}, V = 10\times10^{-3}\text{m}^3, p = 7\ 599.4\ \text{kPa}$

范德华常数为$a = 0.137\ 8\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$

$b = 3.183\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

代入整理后的范德华方程，可得

$0.137\ 8\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}\times3.183\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1} - 1.378\times10^{-3}(n/\text{mol})^2 + 0.273n/\text{mol} - 7.5994 = 0$

令上式等于 $f(n)$，则

$f'(n) = 1.3158\times10^{-5}(n\cdot\text{mol})^2 - 2.756\times10^{-3}(n/\text{mol}) + 0.2736$

采理想气体状态方程式求出的 n 为初始值。

$$n_0 = \frac{pV}{RT} = \frac{7599.4\times10^3\times10\times10^{-3}}{8.314\times300}\ \text{mol} = 30.47\ \text{mol}$$

$$n_1 = n_0 - \frac{f(n_0)}{f'(n_0)} = \left(30.47 - \frac{-0.4265}{0.201\ 8}\right)\ \text{mol} = 32.58\ \text{mol}$$

$$n_2 = n_1 - \frac{f(n_1)}{f'(n_n)} = \left(32.58 - \frac{3.488\times10^{-3}}{0.197\ 8}\right)\ \text{mol} = 32.56\ \text{mol}$$

$$n_3 = n_2 - \frac{f(n_2)}{f'(n_2)} = \left(32.56 - \frac{-4.771\times10^{-4}}{0.197\ 8}\right)\ \text{mol} = 32.562\ \text{mol}$$

本题经三次迭代，就已准确到四位有效值，故取

$n(O_2) = 32.56\ \text{mol}$

本章教材习题全解

1. (1) 在 0 ℃ 及 101.325 kPa 下，纯干空气的密度为 $1.293\times10^{-3}\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$，试求空气的表观摩尔质量；

(2) 在室温下，某 N_2 钢瓶内的压力为 538 kPa，若放出压力为 100 kPa 的 N_2 160 dm³，钢瓶内的压力降为 132 kPa，试估计钢瓶的体积，设气体近似作为理想气体处理。

【思路探索】 (1) 已知温度 T，压力 p 及密度 ρ，可根据理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 进行转化，$pV = \frac{m}{M}\cdot RT$，即 $p = \frac{\rho}{M}RT$；(2) 题意涉及到从钢瓶内放出的气体的压力及放出后钢瓶内气体的压力，故有 Dalton 分压定律 $p_{总} = \sum_B p_B$。

【解题过程】 (1) 将 $pV = nRT$ 进行整理转化：

$pV = \frac{m}{M}\cdot RT, p = \frac{\rho}{M}RT, M = \frac{\rho RT}{p}$

故 $M = \frac{1.293\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times273\ \text{K}}{1.013\times10^5\text{Pa}} = 29.0\times10^{-3}\ \text{kg/mol}$

故求得空气的表观摩尔质量为 29.0×10^{-3} kg/mol。

(2) 根据 Dalton 分压定律，$p_{总} = p_{放} + p_{后}$

$p_{放} = p_{总} - p_{后} = 538\ \text{kPa} - 132\ \text{kPa} = 406\ \text{kPa}$

根据理想气体状态方程，温度相同时，有 $p_1V_1 = p_2V_2$

则有 $100\ \text{kPa} \cdot 160\ \text{dm}^3 = 538\ \text{kPa} \cdot V_2$

解之得 $V_2 = 39.4\ \text{dm}^3$

因此钢瓶体积为 39.4 dm^3。

2. 两个体积相同的烧瓶中间用玻璃相通通入 0.7 molN_2 后，使整个系统密封，开始时两瓶的温度都相同都是 300 K，压力为 50 kPa，今若将一个烧瓶浸入 400 K 的油泵内，另一烧瓶的温度保持不变，试计算两瓶中有 N_2 的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力。

【思路探索】

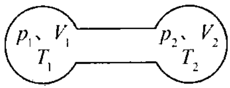


图 1-2

由于两烧瓶体积相同，则 $V_1 = V_2$

两烧瓶用玻璃相隔，则 $p_1 = p_2$

利用的公式：理想气体的状态方程。

【解题过程】 已知其中一烧瓶浸入油泵后，其温度 $T_2 = 400$ K，另一烧瓶的温度 $T_1 = 300$ K，

待平衡后，由于两烧瓶相同，故压力 $p_1 = p_2$，且两烧瓶的体积 $V_1 = V_2$，

即 $p_1V_1 = p_2V_2$，

由理想气体的状态方程：$pV = nRT$ 可知，$n_1RT_1 = n_2RT_2$，即 $n_1T_1 = n_2T_2$

浸入油泵前后 N_2 的总量不变 0.7 mol，故 $n_1T_1 = (0.7 - n_1)T_2$

即 $n_1 \times 300\ \text{K} = (0.7\ \text{mol} - n_1) \times 400\ \text{K}$

$n_1 = 0.4\ \text{mol}, n_2 = 0.3\ \text{mol}$

温度为 400 K 的烧瓶的压力 p_2 为

$$p_2 = \frac{n_2RT_2}{V_2} = \frac{0.3\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400\ \text{K}}{17.5 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}$$

即 $p_2 = 57 \times 10^3\ \text{Pa} = 57\ \text{kPa}$

故未浸入油泵中烧瓶的 N_2 量为 0.4 mol，浸入烧瓶中的 N_2 的物质的量为 0.3 mol，压力为 57 kPa。

3. 在 293 K 和 100 kPa 时，将 He(g) 气体充入体积为 1 dm^3 的气球内，当气体放飞后，上升至某一高度，这时的压力为 28 kPa，湿度为 230 K，试求这时气球体积是原体积的多少倍？

【思路探索】 气球放飞前后的气体的两个存在状态，利用理想气体的状态方程 $pV = nRT$，则有 $\frac{pV}{T} = nR =$ 常数，即 $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$。

【解题过程】 设气体放飞前后压力、温度、体积分别为 p_1、V_1、T_1 以及 p_2、V_2、T_2

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$，则 $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$，

则$\frac{100\ \text{kPa}\times 1\ \text{dm}^3}{293\ \text{K}}=\frac{28\ \text{kPa}\times V_2}{230\ \text{K}}$，$V_2=2.8\ \text{dm}^3$

$\frac{V_2}{V_1}=2.8$倍，所以这时气球体积是原体积的2.8倍。

4. 有2.0 dm^3潮湿空气，压力为101.325 kPa，其中水气的分压为12.33 kPa，设空气中$O_2(g)$和$N_2(g)$的体积分数分别为0.21和0.79，试求：

(1) $H_2O(g)$、$O_2(g)$、$N_2(g)$的分体积；

(2) $O_2(g)$、$N_2(g)$在潮湿空气的分压力。

【思路探索】 题意涉及到潮湿空气即混合气体、水气的分压以及空气中$O_2(g)$和$N_2(g)$的体积分数，故利用Dalton分压定律和Amagat(阿马格)分体积定律。

【解题过程】 (1) 由题意可知，潮湿空气的总压力$p_{总}=101.325\ \text{kPa}$，水气的分压$p(H_2O)=12.33\ \text{kPa}$，根据Dalton分压定律$\frac{p_i}{p}=x_i$可知水的摩尔分数$x(H_2O)$为：$x(H_2O)=\frac{p(H_2O)}{p_{总}}=\frac{12.33\ \text{kPa}}{101.325\ \text{kPa}}=0.122$。

又知潮湿空气的总体积$V=2.0\ \text{dm}^3$，则由Amagat分体积定律知$V_i=Vx_i$，则水气的体积为

$V(H_2O)=V\cdot x(H_2O)=2.0\ \text{dm}^3\times 0.122=0.244\ \text{dm}^3$

又知空气中$O_2(g)$和$N_2(g)$的体积分数

$x(O_2)=0.21$，$x(N_2)=0.79$

则空气的体积

$V(空气)=V-V(H_2O)=2.0\ \text{dm}^3-0.244\ \text{dm}^3=1.756\ \text{dm}^3$

则O_2的分体积

$V(O_2)=V(空气)\cdot x(O_2)=1.756\ \text{dm}^3\times 0.21=0.369\ \text{dm}^3$

N_2的分体积

$V(N_2)=V(空气)\cdot x(N_2)=1.756\ \text{dm}^3\times 0.79=1.387\ \text{dm}^3$

所以$H_2O(g)$的分体积为0.244 dm^3，$O_2(g)$的分体积为0.369 dm^3。

$N_2(g)$的分体积为1.387 dm^3。

(2) 由题意可知$p_{总}=101.325\ \text{kPa}$，$p_{H_2O}=12.33\ \text{kPa}$

根据Dalton分压定律可知$p=\sum_B p_B$，$p_i=X_i$，

则$p_{空气}=p_{总}-p_{H_2O}=101.325\ \text{kPa}-12.33\ \text{kPa}=88.995\ \text{kPa}$

根据Dalton分压定律的另一种形式，$\frac{p_i}{p}=x_i$，则$p_i=p\cdot x_i$

$p_{O_2}=p_{空气}\cdot x_{O_2}=88.995\ \text{kPa}\times 0.21=18.689\ \text{kPa}$

$p_{N_2}=p_{空气}\cdot x_{N_2}=88.995\ \text{kPa}\times 0.79=70.306\ \text{kPa}$

所以$O_2(g)$在潮湿空气中的分压力为18.689 kPa，$N_2(g)$在潮湿空气中的分压力为70.306 kPa。

5. 3.45 g$H_2(g)$放在10 dm^3的密闭容器中，从273 K加热到373 K，问需要提供多少能量？$H_2(g)$的根均方速率是原来的多少倍？已知$H_2(g)$的摩尔等热容$C_{V,m}=2.5R$。

【思路探索】 根均方速率公式 $u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$。

【解题过程】 由题意可知 $m(H_2)=3.45\ g$，则 $n(H_2)=\frac{3.45\ g}{2\ g/mol}$

摩尔等热容 $C_{V,m}=2.5R$，温差 $\Delta T=T_2-T_1=273\ K-273\ K=100\ K$

又知 H_2 在密闭容器中加热故需要提供的能量

$$E=nC_{V,m}(T_2-T_1)=\left(\frac{3.45}{2}\right)mol\times 2.5\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}K^{-1}\times 100\ K$$

$$=3\ 585.41\ J$$

根据根均方速率方程公式，$u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$，设加热前后根均方速率为 u_1 和 u_2 则

$$\frac{u_2}{u_1}=\frac{\sqrt{\frac{3RT_2}{M}}}{\sqrt{\frac{3RT_1}{M}}}=\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}=\frac{373\ K}{273\ K}=1.17$$

所以需要提供 3 585.41 J 的能量，$H_2(g)$ 的根均方速率是原来的1.17 倍。

6. 计算 293 K 和 373 K 时，$H_2(g)$ 的平均速率，根均方速率和最概然速率。

【思路探索】 平均速率公式 $V_a=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$，根均方速率公式 $u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$，最概然速率 $V_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ 以及三者的关系 $V_m:V_a:u=1:1.128:1.224$。

【解题过程】 293 K 时，$H_2(g)$ 的平均速率公式为：$V_a=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

则 $V_a=\sqrt{\frac{8\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 293\ K}{3.14\times 2\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}}=1\ 761.59\ m\cdot s^{-1}$

$H_2(g)$ 的根均方速率 $u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$

则 $u=\sqrt{\frac{3\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 293\ K}{2\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}}=1\ 911.54\ m\cdot s^{-1}$

$H_2(g)$ 的最概然速率 $V_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$

则 $V_m=\sqrt{\frac{2\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 293\ K}{2\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}}=1\ 560.77\ m\cdot s^{-1}$

373 K 时 $H_2(g)$ 的平均速率可利用$\frac{V_{a373\ K}}{V_{a293\ K}}=\frac{\sqrt{\frac{8RT_2}{\pi M}}}{\frac{8R\pi}{\pi M}}=\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$

故 $V_{a373\ K}=\frac{T_2}{T_1}\cdot V_{a293\ K}=\sqrt{\frac{373}{293}}\times 1\ 761.59$

$$=1.128\times 1\ 761.59=1\ 987.58\ m\cdot s^{-1}$$

同理 373 K 时 $H_2(g)$ 的根均方速率 $u_{373\,K}=\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\cdot u_{293\,K}$

则 $u_{373\,K}=\frac{373\ K}{293\ K}\times 1\,911.54=2\,156.77\ m\cdot s^{-1}$

373 K 时 $H_2(g)$ 的最概然速度 $V_{m373\,K}=\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\cdot V_{m293\,K}$

$V_{m373\,K}=\sqrt{\frac{373\ K}{293\ K}}\times 1\,560.77\ m\cdot s^{-1}=1\,761.00\ m\cdot s^{-1}$

所以 293 K 时，

$V_a=1\,761.59\ m\cdot s^{-1}, u=1\,911.54\ m\cdot s^{-1}, V_m=1\,560.77\ m\cdot s^{-1}$

373 K 时，

$V_a=1\,987.58\ m\cdot s^{-1}, u=2\,156.77\ m\cdot s^{-1}, V_m=1\,761.00\ m\cdot s^{-1}$

此外对于本题还可以利用 $V_m:V_a:u=1.128:1.224$ 进行简化计算

由 $V_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ 求出 V_m，则 $V_a=1.128V_m, u=1.224u$。

7. 计算分子动能大于 10 kJ 的分子在总分子中的比例。

【思路探索】 三度空间能量分布公式

$$\frac{N_{E_1\to\infty}}{N}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{E_1}{kT}}\left(\frac{E_1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1+\left(\frac{kT}{2E_1}\right)-\left(\frac{kT}{2E_1}\right)^2+3\left(\frac{kT}{2E_1}\right)^3-\cdots\right]$$

二度空间能量分布公式

$$\frac{N_{E_1\to\infty}}{N}=e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

【解题过程】 (1) 三度空间能量分布：

$$\begin{aligned}\frac{N_{E_1\to\infty}}{N}&=\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{E_1}{kT}}\left(\frac{E_1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1+\left(\frac{kT}{2E_1}\right)-\left(\frac{kT}{2E_1}\right)^2+3\left(\frac{kT}{2E_1}\right)^3-\cdots\right]\\&=\frac{2}{\sqrt{3.141\,6}}e^{-\frac{10kT}{kT}}\left(\frac{10kT}{kT}\right)^{0.5}\left[1+\frac{kT}{2\times 10kT}-\left(\frac{kT}{2\times 10kT}\right)^2+\cdots\right]\\&=\frac{2}{\sqrt{3.141\,6}}e^{-10}\times\sqrt{10}\times\left[1+\frac{1}{20}-\left(\frac{1}{20}\right)^2+\cdots\right]\\&=0.017\%\end{aligned}$$

(2) 二度空间能量分布：$\frac{N_{E_1\to\infty}}{N}=e^{-\frac{E_1}{kT}}$

则 $\frac{N_{E_1\to\infty}}{N}=e^{-\frac{10kT}{kT}}=0.004\,54\%$

8. 在一个容器中，假设开始时每一个分子的能量都是 2.0×10^{-21} J，由于相互碰撞，最后其能量分布适合 Maxwell 分布，试计算：

(1) 气体的温度；

(2) 能量介于 1.98×10^{-21} J ~ 2.02×10^{-21} J 之间的分子在总分子中所占的分数。(由于这个区间的间距很小，故用 Maxwell 公式的微分式)

【思路探索】 (1) 分子的平均平动能与温度的关系式，针对 1 mol 的分子而言，

$\overline{E}_{t,m}=\dfrac{3}{2}RT$。

(2) Maxwell 公式的微分式：$\dfrac{dN_E}{N}=\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{kT}\right)^{1.5}e^{-\frac{E}{kT}}E^{\frac{1}{2}}dE$。

【解题过程】 (1) 由题意可知，一个分子的能量为 2.0×10^{-21} J，则 1 mol 该分子的能量为 $\overline{E}_{t,m}=2.0\times10^{-21}\text{ J}\times6.02\times10^{23}=1\ 204\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

针对 1mol 后的分子而言，分子的平均平动能与温度的关系式为：

$$\overline{E}_{t,m}=\frac{3}{2}RT,\text{则 }T=\frac{2\overline{E}_{t,m}}{3R}=\frac{2\times1204\text{ J/mol}^{-1}}{3\times8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}=96.54\text{ K}$$

(2) 平动能的分布公式：$\dfrac{dN_E}{N}=\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{kT}\right)^{1.5}e^{-\frac{E}{kT}}E^{\frac{1}{2}}dE$

$$\text{则}\frac{dN_E}{N}=\frac{2}{\sqrt{3.14}}\times\left(\frac{1}{\frac{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}}{6.02\times10^{23}\text{ mol}^{-1}}\times96.54\text{ K}}\right)^{1.5}$$

$$\times\exp\left(\frac{-1.98\times0^{21}\text{J}}{\frac{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{6.02\times10^{23}\text{ mol}^{-1}}\times96.54\text{ K}}\right)\times(1.98\times10^{-21}\text{ J})^{\frac{1}{2}}$$

$$\times(2.02\times10^{-21}\text{ J}-1.98\times10^{-21}\text{ J})$$

$$=9.28\times10^{-3}$$

所以(1) 气体的温度为 96.54 K。

(2) 能量介于 $1.98\times10^{-21}\sim2.02\times10^{-21}$ J之间的分子在总分子数的分数为 9.28×10^{-3}。

9. 根据速率分布公式，计算分子速率在最概然速率以及大于最概然速率 1.1 倍(即 $dv_m=0.1v_m$) 的分子在总分子中所占的分数(由于这个间的间距很小，可用微分式)。

【思路探索】 考察分子的速率介于 $v\sim v+dv$之间的分子占流分子的分数的微分公式$\dfrac{dN_v}{N}=\dfrac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left(\dfrac{-mv^2}{2kT}\right)v^2dv$，以及最大概然速率 $V_m=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$。

【解题过程】 由题意可知，v 为最大概然速率，即

$$v=v_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}},dv=dv_m=0.1v_m=\frac{\sqrt{\frac{2kT}{m}}}{10}$$

$$\text{则}\frac{dN_v}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left[\frac{-m\cdot\frac{2kT}{m}}{2kT}\right]\cdot\frac{2kT}{m}\cdot\frac{1}{10}\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\times e^{-1}\times\frac{1}{10}=0.08$$

所以分子速率在最概然速率以及最概然速率 1.1 倍的分子在总分子中所占的分数为 0.08。

10. 在 293 K 和 100 kPa 时，$N_2(g)$ 分子的有效直径约为 0.3 nm，试求

(1) $N_2(g)$ 分子的平均自由程；

(2) 每一个分子与其他分子的碰撞频率；

(3) 在 1.0 m^3 的体积内，分子的互碰频率。

【思路探索】 考查分子的平均自由程以及分子的碰撞频率。分子平均自由程 $\bar{l} = \frac{v_a}{z'} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$，而 n 需结合理想气体的状态方程 $pV_m = RT$ 来求，一个分子与其他分子的碰撞频率公式求 $z' = \frac{v_a}{\bar{l}}$，分子的互碰频率公式：$z = \frac{1}{2}nz'$。

【解题过程】 (1) 由题意可知，系统的温度 $T = 293$ K，$p = 100$ kPa，设气体的摩尔体积为 V_m，则由理想气体的状态方程 $pV_m = RT$ 可知，$V_m = \frac{RT}{p}$

$$V_m = \frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293\ \text{K}}{100\times 10^3\ \text{Pa}} = 0.024\ \text{m}^3\text{mol}^{-1}$$

则单位体积内分子的个数 $n = \frac{1}{0.024\ \text{m}^3}\times 6.02\times 10^{23} = 2.47\times 10^{25}\ \text{m}^{-3}$

(2) 一个分子与其他分子的碰撞频率为 $z' = \frac{v_a}{\bar{l}}$，$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ 为单位时间内分子的平均速度

$$则\ z' = \frac{1}{\bar{l}}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{1.012\times 10^{-7}\ \text{m}}\sqrt{\frac{8\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293\ \text{K}}{3.14\times 28\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

(3) 分子的互碰频率

$$z = \frac{1}{2}nz' = \frac{1}{2}\times 2.47\times 10^{25}\ \text{m}^{-3}\times 4.65\times 10^{9}\ \text{s}^{-1} = 5.74\times 10^{34}\ \text{s}^{-1}$$

所以(1) N_2(g) 分子的平均自由程为 1.012×10^{-7} m；

(2) 每一个分子与其他分子的碰撞频率为 $4.65\times 10^{9}\ \text{s}^{-1}$；

(3) 1.0 m^3 的体积内，分子的互碰频率为 $5.74\times 10^{34}\ \text{s}^{-1}$。

11. 在一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内，放有 16 kg 温度为 500 K 的 CH_4(g)，试计算容器内的压力。

(1) 用理想气体状态方程；

(2) 由 van der Walls 方程，已知 CH_4(g) 的常数 $a = 0.228\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$，$b = 0.427\times 10^{-4}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot M_{(CH_4)} = 16.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。

【思路探索】 理想气体状态方程 $pV = nRT$，van der Walls 方程 $\left(p + \frac{an^3}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$，代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 按理想气体状态方程 $pV = nRT$，可知 $p = \frac{nRT}{V}$

$$则\ p = \frac{\frac{16\ \text{kg}}{16\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}}{0.5\ \text{m}^2}$$

$$= 8.314\times 10^{6}\ \text{Pa}$$

(2) 按 van der Walls 方程：$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

可知 $p=\dfrac{nRT}{V-nb}-\dfrac{an^2}{V^2}$

$$=\frac{10^3\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 500\ \text{K}}{0.5\ \text{m}^3-10^3\ \text{mol}\times 0.427\times 10^{-4}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}-\frac{0.228\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}(10^3\ \text{mol})^2}{(0.5\ \text{m}^3)^2}$$

$$=9.000\times 10^6\ \text{Pa}$$

12. 已知CO_2(g)临界温度,临界压力和临界摩尔体积分别为:$T_c=304.3\ \text{K}$,$p_c=73.8\times 10^5\ \text{Pa}$,$V_{m,c}=0.957\ \text{dm}^3$,试计算:

(1) CO_2(g) 的 van der Walls 常数 a,b 的值;

(2) 313 K时,在容积为0.005 m^3 的容器内含有0.1 kgCO_2(g),用van der Walls方程计算气体的压力;

(3) 在与(2) 相同的条件下,用理想气体方程计算气体的压力。

【思路探索】 考察 van der Walls 方程式中的两个修正项的计算。

van der Walls 方程式:$\left(p+\dfrac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$

$a=\dfrac{27}{24}\dfrac{R^2T_c^2}{p_c}$,$b=\dfrac{RT_c}{8p_c}$。

【解题过程】 (1) 由题意可知,$T_c=304.3\ \text{K}$,$p_c=73.8\times 10^5\ \text{Pa}$,

则 $a=\dfrac{27}{64}\dfrac{R^2T_c^2}{p_c}=\dfrac{27}{64}\times\dfrac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^2\times(304.3\ \text{K})^2}{8\times 73.8\times 10^5\ \text{Pa}}$

$$=42.9\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 根据 van der Walls 方程式$\left(p+\dfrac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$

可得 $p=\dfrac{RT}{V_m-b}-\dfrac{a}{V_m^2}$,$V_m=\dfrac{V}{n}=\dfrac{V\cdot M}{m}$

由题意可知 $T=313\ \text{K}$,$V=0.005\ \text{m}^3$,$m=0.1\ \text{kg}$

则 $p=\dfrac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 313\ \text{K}}{\dfrac{0.005\ \text{m}^3\times 44\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.1\ \text{kg}}}-42.9\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$$-\frac{0.366\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{\left(\dfrac{0.005\ \text{m}^3\times 44\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.1\ \text{kg}}\right)^2}$$

$$=1.39\times 10^6\ \text{Pa}$$

(3) 根据理想气体的状态方程 $pV=nRT$,可知 $p=\dfrac{nRT}{V}=\dfrac{mRT}{MV}$

则 $p=\dfrac{0.1\ \text{kg}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 313\ \text{K}}{44\times 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\times 0.005\ \text{m}^3}=1.18\times 10^3\ \text{kPa}$

所以(1) $a=0.366\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$,$b=42.9\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$;

(2) 由 van der Walls 方程式计算出的压力 $p=1.39\times 10^6\ \text{Pa}$;

(3) 由理想气体的状态方程计算出的压力 $p=1.18\times 10^3\ \text{kPa}$。

13. 热膨胀系数的定义为:$\alpha=\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,试列式表示热膨胀系数与温度、体积的

关系。

(1) 设气体为理想气体；

(2) 设气体为 van der Walls 气体。

【思路探索】 将理想气体方程式 $pV=nRT$，与 van der Walls 气体方程式 $(p+\frac{an^2}{V^2})(V-nb)=nRT$ 进行偏微分求导，得出 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。

【解题过程】 (1) 由理想气体的状态方程 $pV=nRT$，可知，$V=\frac{nRT}{p}$ 则 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$=\frac{nR}{p}$

故 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{V}\cdot\frac{nR}{p}=\frac{1}{T}$

故此时热膨胀系数与 T 成反比。

(2) 由 van der Walls 方程式 $(p+\frac{an^2}{V^2})(V-nb)=nRT$

可知 $p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{an^2}{V^2}$,

对此式求导 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V-nb}+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T$

$$=-\frac{nRT}{(V-nb)^2}+\frac{2an^2}{V^3}$$

因为 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=-1$,

所以 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}=\frac{-nRT/(V-nb)}{-\frac{nRT}{(V-bn)^2}+\frac{2an^2}{V^3}}$

$$=\frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3-2an(V-nb)^2}$$

$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3-2an(V-nb)^2}$

14. NO(g) 和 CCl_4(g) 的临界温度分别为 177 K 和 550 K，临界压力分别为 64.7×10^5 Pa 和 $1\ 245.5\times10^5$ Pa，试用计算回答：

(1) 哪一种气体的 van der Walls 常数 a 较小；

(2) 哪一种气体的 van der Walls 常数 b 较大；

(3) 哪一种气体的临界体积较大。

【思路探索】 考察 van der Walls 方程中的两个修正项 a 和 b 与临界温度 T_c，临界压力 p_c 及临界体积 $V_{m,c}$ 的关系，$a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p}$，$b=\frac{RT_c}{8p_c}$，$V_{m,c}=3b$。

【解题过程】 (1) 由 $a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p}$，可知

$$\frac{a_{NO}}{a_{CCl_4}}=\frac{T_c^2/p_c(NO)}{T_c^2(CCl_4)/p_c(CCl_4)}=\frac{(177\ K)^2/64.7\times10^5\ Pa}{(550\ K)^2/145.5\times10^5\ Pa}=0.07$$

故 NO 气体的 van der Walls 的常数 a 较小。

(2) 由 $b=\frac{RT_c}{8p_c}$，同理可得

$$\frac{b_{NO}}{b_{CCl_4}}=\frac{T_c(NO)/p_c(NO)}{T_c(CCl_4)/p_c(CCl_4)}=\frac{177\ K/64.7\times10^5\ Pa}{550\ K/45.5\times10^5\ Pa}=0.23$$

故 CCl_4 的 van der Walls 常数 b 较大。

(3) 根据临界气体体积公式 $V_{m,c}=3b$，又由(2) 可知 CCl_4 的 van der Walls 常数 b 较大，故 CCl_4 气体的临界体积较大。

(4) 由题意可知，

$p(NO)=10\times10^5\ Pa, p_c=64.7\times10^5\ Pa, T(NO)=300\ K, T_c=177\ K$

则对比压力 $\pi_{NO}=\frac{p(NO)}{p_c}=\frac{10\times10^5\ Pa}{64.7\times10^5\ Pa}=0.15$。

对比温度 $\tau_{NO}=\frac{T(NO)}{T_c}=\frac{300\ K}{177\ K}=1.7$。

根据压缩因子图 $Z_{NO}\approx1$

同理对于 CCl_4 气体 $\pi_{CCl_4}=\frac{p(CCl_4)}{p_c}=\frac{10\times10^5\ Pa}{45.5\times10^5\ Pa}=0.2$

$$\tau(CCl_4)=\frac{T(CCl_4)}{T_c}=\frac{300}{550}=0.5$$

根据压缩因子图，Z_{CCl_4} 与 1 相差很多。

故在 300 K，10×10^5 Pa 的条件下，NO(g) 接近理想气体。

15. 273 K 和 100 kPa 时，有 1 mol 某实际气体符合 Virial 型状态方程，$pV=A+Bp+Cp^2$，已知第二 Virial 系数 $B=2\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$，试求该气体在这时所占的体积。

【解题过程】 由题意可知，气体符合 virial 型状态方程 $pV=A+BP+p^2$ 利用前两项求解 $pV=RT+Rp$

$$V_m=\frac{RT}{p}+B$$

$$\text{则 } V_m=\frac{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times273\ K}{100\times10^3\ Pa}+2\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$$

$$=22.7\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$$

所以 1 mol 该气体此时所占的体积为 $22.7\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$。

16. 373 K 时 1.0 kgCO_2(g) 的压力为 5.07×10^3 kPa，试用下述两种方法计算其体积。

(1) 用理想气体状态方程式；

(2) 可压缩因子图。

【思路探索】 (1) 利用 $pV=nRT$。

(2) 查表得到临界温度 T_c 及临界压力 p_c，从而求得对比温度 τ 及对比压力 π，由此查可压缩因子图查得此时的可压缩因子 Z，根据 $pV_m=ZRT$，求得 V_m。

【解题过程】 (1) 由题意可知 $T=373\ K, p=5.07\times10^3\ kPa, m=1.0\ kg$ 根据理想气体的状态方程 $pV=nRT$。

$$\text{则 } V=\frac{mRT}{Mp}=\frac{0.1\ kg\times8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times373\ K}{44\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}\times5.07\times10^6\ Pa}$$

(2) 查表可得 CO_2 的临界压力 $p_c = 73.75 \times 10^5\ \text{Pa} = 0.014\ \text{m}^3$，

则对比压力 $\pi = \dfrac{p}{p_c} = \dfrac{5.07 \times 10^6}{73.75 \times 10^5} = 0.687$

对比温度 $\tau = \dfrac{T}{T_c} = \dfrac{373\ \text{K}}{304.3\ \text{K}} = 1.2$

根据压缩因子图查得压缩因子 $Z = 0.88$。

由 $pV_m = ZRT$，

$$\text{则 } V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.88 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\ \text{K}}{5.07 \times 10^6\ \text{Pa}} = 5.38 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{而 } V = nV_m = \frac{m}{M} V_m = \frac{1.0\ \text{kg}}{44 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \times 5.38 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.012\ \text{m}^3$$

17. 在 273 K 时，1 molN_2(g) 的体积为 $7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3$，试用下述几种方式计算其压力，并比较所得数值的大小。

(1) 用理想气体状态方程；

(2) 用 van der Walls 气体状态方程；

(3) 用可压缩因子图(实测值为 4.05×10^4 kPa)。

【思路探索】 (1) 理想气体状态方程：$pV = nRT$

(2) 查表得 van der Walls 的 a 和 b，根据 van der Walls 方程式：$\left(p + \dfrac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

(3) 查表得 N_2 的临界温度 T_c 和临界压力 p_c，然后确定可压缩因子 Z，根据 $pV_m = ZRT$，求得 p。

【解题过程】 (1) 由 $pV = nRT$ 可知

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3} = 3.2 \times 10^7\ \text{Pa}$$

(2) 查表得 N_2(g) 的 van der Walls 常数 $a = 0.1408\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$。

$b = 39.13 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，$V_m = \dfrac{V}{n}$。

由 van der Walls 公式 $\left(p + \dfrac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$= \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{\dfrac{7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3}{1\ \text{mol}} - 39.13 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.1408\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{\left(\dfrac{7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3}{1\ \text{mol}}\right)^2}$$

$$= 4.433 \times 10^7\ \text{Pa}$$

(3) 查表可知 N_2(g) 的临界温度 $T_c = 126.15$，临界压力 $p_c = 3.39 \times 10^6\ \text{Pa}$。

由题意可知 $T = 237\ \text{K}, p = 4.05 \times 10^4\ \text{kPa}$

则气体的对比压力 $\pi = \dfrac{p}{p_c} = \dfrac{4.05 \times 10^7\ \text{Pa}}{3.39 \times 10^6\ \text{Pa}} = 11.95$

气体的对比温度 $\tau = \dfrac{T}{T_c} = \dfrac{273\ \text{K}}{126.15\ \text{K}} = 2.165$

由此查可压缩因子图得 $Z = 1.1$

则由 $RV = ZRT$ 可知

$$p = \frac{ZRT}{V_m} = \frac{1.1 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.55 \times 10^7\ \text{Pa}$$

18. 348 K 时，0.3 kgNH_3(g) 的压力为 1.61×10^3 kPa，试用下述两种方法计算其体积。试比较哪种方法计算出来的体积与实测值更接近（已知实测值 28.5 dm^3），已知在该条件下 NH_3(g) 的临界参数为 $T_c = 405.6\ \text{K}, p_c = 1.13 \times 10^4\ \text{kPa}$；van der Walls 气体常数 $a = 0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$。

【思路探索】 (1) van der Walls 状态方程 $\left(p + \dfrac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$；(2) 求出气体的对比状态查压缩因子图根据 $pV_m = ZRT$ 求解。

【解题过程】 (1) van der Walls 状态方程 $\left(p + \dfrac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$，由题意可知

$p = 1.161 \times 10^3\ \text{kPa}, a = 0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$，

$b = 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, T = 348\ \text{K}$。

将 van der Walls 方程展开得

$$V_m{}^3 - V_m^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

即 $$V_m^3 - V_m^2\left(3.71 \times 10\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 348\ \text{K}}{1.61 \times 10^6\ \text{Pa}}\right)$$

$$+ V_m \frac{0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{1.61 \times 10^6 \text{Pa}} - \frac{3.71 \times 10^{-5} \times 0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3}{1.61 \times 10^6\ \text{Pa}} = 0$$

解之得 $V_m = 1.65 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，则

$$V = nV_m = \frac{0.3\ \text{kg}}{17 \times 10^{-3}\ \text{kg}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.65 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.029\ \text{m}^3$$

【注意事项】 对于此高次方程可以采用迭代法求解。

(2) 由题意可知：$p_c = 1.13 \times 10^4\ \text{kPa}, T_c = 405.6$

则 $\pi = \dfrac{p}{p_c} = \dfrac{1.61 \times 10^6\ \text{Pa}}{1.13 \times 10^4\ \text{Pa}} = 0.14, \tau = \dfrac{T}{T_c} = \dfrac{348\ \text{K}}{405.6\ \text{K}} = 0.86$

查压缩因子图可得 $Z = 0.93$

$pV_m = ZRT$ 则 $V_m = \dfrac{ZRT}{p}$

$$V_m = \frac{0.93 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 348\ \text{K}}{1.61 \times 10^6} = 1.67 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = nV_m = \frac{0.3\ \text{kg}}{17 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.67 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.03\ \text{m}^3$$

19. 在 Bessemar(柏塞麦)燃烧中充以含碳量为 3% 的铁 10 000 kg。

(1) 若使所有的碳完全燃烧，计算要通入 27 ℃，100 kPa 的空气的体积，假定 1/5 的碳燃烧生成 $CO_2(g)$，4/5 的碳燃烧生成 CO(g)；

(2) 求炉内放出各气体的压力。

【思路探索】 C燃烧以后生成物为CO和CO_2，而充入的空气中还含有N_2，求炉内各气体的分压力要利用 Dalton 分压定律。

【解题过程】 (1) 10 000 kg 的含碳量为 3% 的铁中碳的物质的量为：

$$n_C=\frac{10\ 000\ \text{kg}\times 3\%}{12\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}=25\times 10^3\ \text{mol}$$

由题意可知，若碳完全燃烧有$\frac{1}{5}$ 的碳生成 CO_2，$\frac{4}{5}$ 的碳生成 CO，

则由化学反应方程式 $C+O_2\xlongequal{\text{燃烧}}CO_2$，$2C+O_2 = 2CO$

则此 25×10^3 mol 碳所需要的 O_2 的量 n_{O_2}

$$n_{O_2}=25\times 10^3\ \text{mol}\times\frac{1}{5}+25\times 10^3\ \text{mol}\times\frac{4}{5}\times\frac{1}{2}=15\times 10^3\ \text{mol}$$

由于空气中，O_2 的体积含量 $x_{O_2}=0.21$ 故所需空气的物质的量

$$n_{\text{空气}}=\frac{n_{O_2}}{x_{O_2}}=\frac{15\times 10^3\ \text{mol}}{0.21}=71.4\times 10^3\ \text{mol}$$

根据理想气体的状态方程 $pV=nRT$，可知所需空气的体积

$$V_{\text{空气}}=\frac{nRT}{p}=\frac{71.4\times 10^3\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}}{100\times 10^3\ \text{Pa}}$$

$$=1.78\times 10^3\ \text{m}^3$$

放所需空气的体积为 $1.78\times 10^3\ \text{m}^3$。

(2) 由(1) 可知完全燃烧时需 O_2 的物质的量 $n_{O_2}=15\times 10^3$ mol 而所需空气的总的物质的量 $n_{\text{空气}}=71.4\times 10^3$ mol，则燃烧后混合体中 N_2 的物质的量

$$n_{N_2}=71.4\times 10^3\ \text{mol}-15\times 10^3\ \text{mol}=56.4\times 10^3\ \text{mol}$$

则混合气体的总的特质的量

$$n_{\text{总}}=n_{CO}+n_{CO_2}+n_{N_2}=2n_C+n_{N_2}$$

$$=25\times 10^3\ \text{mol}+56.4\times 10^3\ \text{mol}=81.4\times 10^3\ \text{mol}$$

则 $$x_{CO}=\frac{n_{CO}}{n_{\text{总}}}=\frac{25\times 10^3\ \text{mol}\times\frac{4}{5}}{81.4\times 10^3\ \text{mol}}=0.25$$

$$x_{CO_2}=\frac{n_{CO_2}}{n_{\text{总}}}=\frac{25\times 10^3\ \text{mol}\times\frac{1}{5}}{81.4\times 10^3\ \text{mol}}=0.06$$

$$x_{N_2}=1-x_{CO}-x_{CO_2}=1-1.25-0.06=0.69$$

根据 Dalton 分压定律可知，

$$p_{CO}=p\cdot x_{CO}=10^5\ \text{Pa}\times 0.25=2.5\times 10^4\ \text{Pa}$$

$$p_{CO_2}=p\cdot x_{CO_2}=10^5\ \text{Pa}\times 0.06=6\times 10^4\ \text{Pa}$$

$$p_{N_2}=p\cdot x_{N_2}=10^5\ \text{Pa}\times 0.69=6.9\times 10^4\ \text{Pa}$$

所以混合气体中CO的分压为2.5×10^4 Pa，CO_2的分压为0.6×10^4 Pa，N_2的分压为6.9×10^4 Pa。

20. 制硫酸时需只制备$SO_2(g)$。在一定的操作情况下，每炉每小时加入硫 30 kg，通入过量的空气（使硫燃烧完全），所产出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10，试问每小时要通入 20 ℃，100 kPa 的空气的体积？

【思路探索】 S在空气中燃烧时生成SO_2，生成1 mol SO_2则消耗1 mol O_2，故S在燃烧前后混合气体的体积液。

【解题过程】 S燃烧的化学方程式 $S(s)+O_2(g)\xrightarrow{\text{燃烧}}SO_2(g)$

可知消耗 1 molO_2 则生成 1 molSO_2，故燃烧前后气体的物质的量不变。

由题意可知，$n=n_{SO_2}=\dfrac{30\text{ kg}}{32\times10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}=935.5\text{ mol}$

燃烧混合气体中O_2的摩尔分数为 0.10，则燃烧过程中消耗的O_2的摩尔分数为

$x_{O_2}=x_{SO_2}=0.21-0.10=0.11$，

则 $n_{总}=\dfrac{n_{SO_2}}{x_{SO_2}}=\dfrac{935.5\text{ mol}}{0.11}=8\,504.5\text{ mol}$

根据理想气体的状态方程 $pV=nRT$ 可知 $V=\dfrac{nRT}{p}$

故需通入空气的体积为

$$V=\frac{8\,504.5\text{ mol}\times8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273.15+20)\text{ K}}{100\times10^3\text{ Pa}}=207.2\text{ m}^3$$

所以每小时要通入 20 ℃，100 kPa 的空气的体积为 207.2 m^3。

21. 发生炉煤气（producer gas）系以干空气通过红热的焦炭而获得。设若有 92% 的氧变为 CO(g)，其余的氧变为$CO_2(g)$。

(1) 在同温同压下，试求每通过一单位体积的空气可产生发生炉煤气的体积；

(2) 求所得气体中$N_2(g)$，Ar(g)，CO(g)，$CO_2(g)$的摩尔分数；（空气中各气体的摩尔分数为 $x_{O_2}=0.21$，$x_{N_2}=0.78$，$x_{Ar}=0.009\,4$，$x_{CO_2}=0.000\,3$）

(3) 每燃烧 1 kg 的碳，计算可得 20 ℃，100 kPa 下的发生炉煤气的体积。

【思路探索】 红热的焦炭燃烧后生成的炉煤气含有空气中除去O_2之外的气体，CO 和CO_2所得的炉煤气中各气体的摩尔分数根据 Amragat 分压定律来求，题意中所给出的是空气中各气体的摩尔分数，需根据(1)的结果进行换算，碳燃烧后，生成炉煤气的体积根据理想气体方程计算。

【解题过程】 (1) 设一单位体积的空气为 V，则空气中含有的氧气的体积为 0.21 V，其他气体的体积为 0.79 V，由题意可知，燃烧时，92% 的氧变成 CO(g)，则 8% 的氧变成$CO_2(g)$。

燃烧的升学方程式：

$2C+O_2 \xlongequal{\Delta} 2CO$，			$C+O_2 \xlongequal{\Delta} CO_2$		
	1	2		1	1
	$0.92\times0.21V$	V_{CO}		$0.08\times0.21V$	V_{CO_2}

故$V_{CO}=2\times0.92\times0.21V=0.386\,4V$

$V_{CO_2} = 0.08 \times 0.21V = 0.016\ 8V$

由题意可知，等温等压下，根据等体积等体积定律可得

则 $V_{炉煤气} = V_{其他} + V_{CO} + V_{CO_2}$

$= 0.79V + 0.386\ 4V + 0.016\ 8V$

$= 1.932V$

所以，等温等压下，每通过一体积的空气可产生炉煤气的体积为 1.932 个体积。

(2) 设空气的体积为 V，等温等压下，根据等体积定律以及 $x_{O_2} = 0.21, x_{N_2} = 0.78, x_{Ar} = 0.009\ 4, x_{CO_2} = 0.000\ 3V$，根据(1) 所计算的结果。

则 $V_{O_2} = 0.21V, V_{N_2} = 0.78V, V_{Ar} = 0.009\ 4V$,

$V_{CO_2} = 0.000\ 3V + 0.016\ 8V = 0.0171V$

则 $x_{N_2} = \dfrac{V_{N_2}}{V_{总}} = \dfrac{0.78V}{1.93\ 2V} = 0.653\ 7$

$x_{Ar} = \dfrac{V_{Ar}}{V_{总}} = \dfrac{0.009\ 4V}{1.193\ 2V} = 0.007\ 9$

$x_{CO_2} = \dfrac{V_{CO_2}}{V_{总}} = \dfrac{0.017\ 1V}{1.1932V} = 0.014\ 3$

$x_{CO} = \dfrac{0.386\ 4V}{1.193\ 2V} = 0.323\ 8$

(3) 设燃烧 1 kg 的碳，所需要的空气的物质的量为 n，由题意根据碳守恒可知

$n_C = \dfrac{1\ \text{kg}}{12 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.21n \times 0.92 \times 2 + 0.21n \times 0.08 = 0.403\ 2n$

故 $n = 206.68$ mol

由(1) 可知，206.68 mol 的空气与碳燃烧产生的炉煤气的物质的量为：

$206.68\ \text{mol} \times 1.1932 = 246.61\ \text{mol}$

根据理想气体的状态方程可知 $pV = nRT$，则 $V = \dfrac{nRT}{p}$

$V = \dfrac{246.61\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 20)\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}}$

$= 6\ \text{m}^3$

所以(1) 每通过一单位体积的空气产生发生炉煤气 1.1932 体积；

(2) 所得气体的摩尔分数 $x_{N_2} = 0.653\ 7, x_{Ar} = 0.007\ 9, x_{CO_2} = 0.014\ 3$；

(3) 发生炉煤气的体积为 6 m^3。

22. 在压力 100 kPa 时，当温度为 1 572 ℃ 时锑蒸气的密度是同温同压下空气密度的 12.43 倍，在温度为 1 640 ℃ 时，密度为同温同压下空气的 11.25 倍。

(1) 用上述数据分别求出每一式量(1 formula weight，即 1 mol Sb) 所能产生的蒸气的物质的量。

(2) 假定锑蒸气中仅有 Sb_2 和 Sb_4 两种分子，试求各温度下，两种蒸气的摩尔分数。

【思路探索】 由理想气体的状态方程 $pV = nRT$，转化为与密度有关的等式

$$p = \frac{m}{MV}RT = \frac{\rho RT}{M}$$

【解题过程】 (1) 由理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 可知，$\rho = \dfrac{pM}{RT}$

由题意可知，在压力为100 kPa，温度为1 572 ℃时，锑蒸气的密度是等温等压下空气密度的12.43倍。

则$\dfrac{\rho_{Sb}}{\rho_{空气}} = \dfrac{pM_{Sb}/RT}{pM_{空气}} = \dfrac{M_{Sb}}{M_{空气}} = 12.43$

故 $M_{Sb} = 12.43 \times 29 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1} = 360.47 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$

根据质量守恒定律，设100 kPa，温度为1 572 ℃时，锑的物质的量为 n_1，

则有 $1\ mol \times 121.76 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1} = n_1 \times 360.47 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$

则 $n_1 = 0.34\ mol$

同理：在1 640 ℃时，密度为等温等压下空气的11.25倍，即有

$\dfrac{M_{Sb'}}{M_{空气'}} = \dfrac{M_{Sb}}{M_{空气}} = 11.25$

则 $M_{Sb'} = 326.25\ kg \cdot mol^{-1}$

1 640 ℃，100 kPa时锑的物质的量

$n_2 = \dfrac{121.76 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}{326.25\ kg \cdot mol^{-1}} = 0.37\ mol$

(2) 解设 Sb_2 的摩尔分数为 x，则 Sb_4 的摩尔分数为 $1-x$

在1 572 ℃条件下，$M_{Sb_2}x + M_{Sb_4}(1-x) = 360.47 \times^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1}$

即 $121.76\ kg \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1} \times 2 \times x + 121.76 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1} \times 4(1-x)$

$= 360.47 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1}$

则 $x = 0.52$

此时 Sb_2 的摩尔分数为0.52，Sb_4 的摩尔分数为0.48。

同理，在1 640 ℃条件下，设 Sb_2 的摩尔分数为 y，则 Sb_4 的摩尔分数为 $1-y$，故有

$M_{Sb_2} + M_{Sb_4}(1-y) = 326.25\ kg \cdot mol^{-1}$

即 $2 \times 121.75\ kg \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1} y + 4 \times 121.76\ kg \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1} \times (1-y)$

$= 326.25\ kg^{-3} \cdot mol^{-1}$

则 $y = 0.66$

所以在1 640 ℃条件下，Sb_2 的摩尔分数为0.66，Sb_4 的摩尔分数为0.34。

23. 设在一垂直的柱体中充满理想气体，当高度为0和 h 时，气体的压力为 p_0 和 p，试根据理想气体定律以及流体静力学原理(hydrostatic principle)，即任一密度为 ρ 的流体，当高度增加 dh 时，其压力的减小值 $-dp$ 等于单位横截面上该流体的质量(以力的单位表示之)。

(1) 试证明对于理想气体，其表示式与Boltzmann公式相同；

(2) 求高于海平面2 000 m处的气压，假定在海平面的压力为100 kPa，且把空气看作是摩尔质量为29.0 $g \cdot mol^{-1}$ 的单一物种。

【思路探索】 由题意信息知 $dp = -\rho g\,dh$，结合理想气体状态方程的变化，$\rho = \dfrac{pM}{RT}$ 两式进行结合，积分即可得证Boltzmann。

【解题过程】 (1) 由题意可知，流体静力学原理：任一密度为 ρ 的流体，高度增加

dm 时，其压力减小值 $-dp$ 为单位横截面积上该流体的重力即 $\rho g dh$。

即 $dp = -\rho g dh$

由理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 可知 $\rho = \frac{pM}{RT}$ 代入上式

$dp = -\frac{pM}{RT}g dh$ 即 $\frac{dp}{p} = -\frac{pMg}{RT}dh$，积分 $\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = -\int_{0}^{h} \frac{pM}{RT}dh$

$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$

即 $p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$ 与 Boltzmann 公式相同

(2) 根据 Boltzmann 公式，可知

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$= 100 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 2\,000 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}\right)$$

$$= 77.8 \times 10^3 \text{ Pa}$$

所以在 273 K 的温度下，高于海平面 2 000 m 处的气压为 77.8×10^3 Pa。

24. 在地球表面干空气的组成用摩尔分数表示为：$x_{O_2} = 0.21$，$x_{N_2} = 0.78$，$x_{Ar} = 0.009\,4$，$x_{CO_2} = 0.000\,3$。因空气有对流现象，故可假定由地球表面至 11 km 的高空，空气的组成不变，在此高度处的温度为 -55 ℃。今假定在此高度以上空气的温度恒为 -55 ℃，且无对流现象，试求：

(1) 在高于地球表面 60 km 处气体 $O_2(g)$，$N_2(g)$，$Ar(g)$ 以及 $CO_2(g)$ 的摩尔分数；

(2) 该高度处的总压力。

【思路探索】 涉及到气体分子在重力场的分布，利用 Boltzmann 公式去解，并且在 $0 \sim 11$ km 处空气有对流，而 11 km ～ 60 km 处没有对流现象，空气组成不变。

【解题过程】 (1) 设在地平面处单位体积中空气的物质的量为 n_0，在高空 11 km 处为 n_1，在高空 60 km 处为 n_2，在 11 km 处空气组成与地平面处一样。

根据 Boltzmann 公式，$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mg\Delta h}{RT}\right)$

当 $h = 60 \times 10^3$ m，$T = (273.15 - 55)$ K $= 218.5$ K 时，以 11 km 处为标准。

$$n'_{O_2} = n_{O_2} \exp\left(\frac{-M_{O_2} g\Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.21 n_1 \exp\left(-\frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times (60 - 11) \times 10^3 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 218.15 \text{ K}}\right)$$

$$= 0.21 n_1 \exp(-32 \times 0.264\,76) = 4.392 \times 10^{-5} n_1$$

同理：$n'_{N_2} = n_{N_2} \exp\left(-\frac{M_{N_2} g\Delta h}{RT}\right)$

$$= 0.78 n_1 \exp\left(-\frac{28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times (60 - 11) \times 10^3 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 218.15 \text{ K}}\right)$$

$$= 4.705 \times 10^{-4} n_1$$

$$n'_{Ar} = n_{Ar_1}\exp\left(\frac{-M_{Ar}g\Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.009\,4n_1\exp\left(-\frac{39.95\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times(60-11)\times10^3\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times218.15\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 2.396\times10^{-7}n_1$$

$$n'_{CO_2} = n_{CO_2}\exp\left(\frac{-M_{CO_2}g\Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.000\,3n_1\times\exp\left(\frac{-44\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times(60-11)\times10^3\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times218.15\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 2.617\times10^{-9}n_1$$

则此时气体的总物质的量

$$n = \sum n_B = n'_{O_2} + n'_{N_2} + n'_{A_2} + n'_{O_2} = 5.147\times10^{-4}n_1$$

则 $x_{O_2} = \dfrac{n'_{O_2}}{n} = \dfrac{4.372\times10^{-5}n_1}{5.147\times10^{-4}n_1} = 0.085\,3$

$x_{N_2} = \dfrac{n'_{N_2}}{n} = \dfrac{4.705\times10^{-8}n_1}{5.147\times10^{-4}n_1} = 0.914$

$x_{Ar} = \dfrac{n'_{Ar}}{n} = \dfrac{2.396\times10^{-7}n_1}{5.147\times10^{-4}n_1} = 4.655\times10^{-4}$

$x_{CO_2} = \dfrac{n'_{CO_2}}{n} = \dfrac{2.617\times10^{-9}n_1}{5.147\times10^{-4}n_1} = 5.085\times10^{-6}$

由以上计算可知，在重力场作用下，空气中各成分的摩尔分数发生了很大的变化。

(2) 由于从地面到 11 km 处空气有对流，温度取平均值，此处空气组成不变，则空气的平均摩尔质量没有变化。

$$T = \frac{1}{2}(T_0 + T_1) = \frac{1}{2}(298.15\ \mathrm{K} + 218.15\ \mathrm{K}) = 258.15\ \mathrm{K}$$

由 Boltmann 公式可知，在 11 km 处的压力 p_1 为

$$p_1 = p_0\exp(-Mgh/RT)$$

$$= 101.325\times10^3\ \mathrm{Pa}\times\exp\left(-\frac{29\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times11\times10^3\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times258.15\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 23.612\times10^3\ \mathrm{Pa}$$

从 11 km 到 60 km 处，$T = 258.15$ K，空气无对流，同一温度下气体的压力与单位体积中的分子组成正比，即 $\dfrac{p_2}{p_1} = \dfrac{n_2}{n_1}$

则 $p_2 = \dfrac{n_2}{n_1}p_1 = \dfrac{5.147\times10^{-4}n_1}{n_1}\times23.612\times10^3\ \mathrm{Pa} = 12.15\ \mathrm{Pa}$。

25. 由于离心力的作用，在离心力场中混合气体的组成将发生变化。今有一长为 80 cm 的长管，管内装有等分子数的氢气和氧气的混合气体，将长管放置在一个水平盘上，管的中部固定在盘中垂直的中心轴上，今以每分钟 3 000 转的速度使盘在水平面上的旋转，并设周围环境的温度保持为 20 ℃。

(1) 求由于旋转的原因在管之两端，每一个氧气分子以及每一个氢气分子的动能。

(2) 在达到平衡后，试根据 Boltzmann 公式分别计算两种气体在管端和管中央处的浓度比。

(3) 假定设法保持在管之中心部位氢气和氧气的浓度比为 1∶1，总压力为 100 kPa(例如在管的中部即旋转轴中心处，缓慢通入浓度比为 1∶1 的氢气氧气混合气体)，试计算平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比。

(离心力 $F = ml\omega$，m 为质点的质量，l 是中心与管端的距离，ω 是质点的角速度)

【思路探索】 物质的动能 $E=\frac{1}{2}mv^2$，从题中可以知道 O_2 和 H_2 分子转动的角速度，可以求得 O_2 和 H_2 分子转动的线速度，从而求得动能 E，根据 Boltzmann 分布公式 $n = n_0\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ 可以求得气体在管端和管中央的浓度之比。

【解题过程】 (1) 设气体分子转动的线速度为 V_R，角速度为 ω，f 为频率(每秒转动的次数)

则 $V_R = r\omega = r(2\pi f) = \frac{80}{2}\times 10^{-2}\ \mathrm{m}\times\left(2\times 3.1416\times\frac{3\ 000}{60}\mathrm{s}^{-1}\right)$

$= 125.7\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$

则转动的动能 $E_R = \frac{1}{2}mv_R^2$

则 O_2 分子在在管子两端的动能为

$$E_{R,O_2} = \frac{1}{2}\times\frac{32\times 10^{-3}\ \mathrm{kg}}{6.022\times 10^{23}}\times(125.7\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})^2 = 4.198\times 10^{-22}\ \mathrm{J}$$

H_2 分子在管子两端的动能为

$$E_{R,H_2} = \frac{1}{2}m_{H_2}v_R^2 = \frac{1}{2}\times\frac{2\times 10^{-3}\ \mathrm{kg}}{6.02\times 10^{23}}\times(125.7\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})^2 = 2.645\times 10^{-23}\ \mathrm{J}$$

(2) 达平衡后，管端处浓度(n)和中心处浓度(n_0)之比，根据 Boltzmann 分布公式求解 $n = n_0\exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)_{O_2} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{4.198\times 10^{-22}\ \mathrm{J}}{1.38\times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times 293\ \mathrm{K}}\right) = 0.901$$

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)_{H_2} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{2.645\times 10^{-23}\ \mathrm{J}}{1.38\times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times 293\ \mathrm{K}}\right) = 0.993$$

(3) 题意可知，管中心处 H_2 和 O_2 浓度之比为 1∶1，即 $n_{0,H_2} = n_{0,O_2}$，则在管两端处 H_2 和 O_2 的物质的量之比为

$$\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}} = \frac{(n/n_0)_{H_2}}{(n/n_0)_{O_2}} = \frac{0.993}{0.901} = 1.102$$

复习题参考答案

1. 两种不同的理想气体，如果它们的平均平动能相同，密度也相同，则它们的压

力是否相同？为什么？

答：不相同，由理想气体的状态方程 $pV = nRT$，可得 $pV = \frac{m}{M}RT$，则 $p = \rho \cdot \frac{1}{M} \cdot RT$ 故如果两气体的平均平动能相同，则两气体的温度相同，由题意可知，密度也相同，但是如果是两种不同的理想气体，则摩尔质量 M 必不同，故压力不相同。压力与 M 成反比，M 越大则 p 越小。

2. 在两个体积相等、密封、绝热的容器中，装有压力相等的某理想气体，试问这两个容器中温度是否相等？

答：不一定相等，由理想气体状态方程 $pV = nRT$，由题意可知 $V_1 = V_2$，$p_1 = p_2$，但是 n_1 和 n_2 不一定相同，故两个容器内的温度不一定相同。若两容器中装有相同物质的量的气体，则两容器内的温度相等；否则，不等。

3. Dalton 分压定律能否用于实际气体？为什么？

答：根据气体分子动理论所推出的基本方程式 $pV = \frac{1}{3}mNu^2$，式中 p 是 N 个分子与器壁碰撞后所产生的总效应，具有统计学意义，p 是一个定值，是一个宏观可测的物理量，当气体的物质的量、温度和体积一定时，p 是个确定的数值。而 Dalton 分压定律是通过气体分子动理论所导出的，因此，$\frac{p_i}{p} = x_i$ 对于实际气体适用。

4. 在 273 K 时，有三种气体，H_2、O_2 和 CO_2，试判别哪种气体的根均方速率最大？哪种气体的最概然速率最小？

答：根据公式最概然速率 $v_m = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$ 或 $v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

根均方速率 $u = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$ 或 $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

可知最概然速率与摩尔质量的平方根成反比，在相同温度 273 K 的条件下，$M_{H_2} = 2 \times 10^{-3}\,\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，$M_{O_2} = 32 \times 10^{-3}\,\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，$M_{CO_2} = 44 \times 10^{-3}\,\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，故 H_2 的根均方速率最大；CO_2 的最概然速率最小。

5. 最概然速率、根均方速率和数学平均速率，三者的大小关系如何？各有什么用处？

答：在 Maxwell 速率分布曲线上有一最高点，该点表示具有这种速率的分子所占的分数最大，这个最高点所对应的速率称之为最概然速率 v_m，且 $V_m = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$ 或 $V_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

分子的数学平均速率 v_a 为所有分子速率的数学平均值，$V_a = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$

根均方速率 u 是一个统计平均值，它与各个分子的速率有关，但又不等于任意单个分子的速率 $u = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$

三种速率之比 $v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} : \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224$

故最概然速率最小，根均方速率最大，数学平均速率居中。

在计算分子运动的平均距离时要用数学平均速率，而计算平均平动能时要用根均方速率。

6. 气体在重力场中分布的情况如何？用什么公式可以计算地球上某一高度的压力？这样的压力差能否用来发电？

答：在重力场中，气体分子受到两种相反的作用，无规则热运动将气体分子均匀分布于它们所能达到的空间，而重力的作用则使重的气体分子向下聚集，由于这两种相反的作用，达到平衡时，气体分子在空气中并非均匀分布，密度随高度的增加而减小。用 Boltzmann 可以计算地球上某一高度的压力 $p = p_0\exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right)$此公式的积分过程中，均将温度看作常数，所以只在高度相差不太大的范围内，可以计算地球上某一高度的压力，虽然存在这样的压力差，但是由于存在重力场的原因，在实际生活中我们不能用这样的压力差进行发电。

7. 在一个密闭容器内有一定量气体，若升高温度，气体分子的动能和碰撞次数增加，那分子的平均自由程如何改变？

答：在一密闭容器内，若温度升高，碰撞次数增加，平均速度 v_a 增加，根据分子平均自由程 τ 的计算公式 $\tau = \frac{v_a}{z}$，由于移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数 z 可以用含 v_a 的式子来表示，例如以分子平均以 90° 的角度互相碰撞为例，得出 $\tau = \frac{v_a}{z} = \frac{0.707}{\pi d^2 n}$，可知，升高温度，尽管分子的动能和碰撞次数均增加，但是分子的平均自由程不发生变化。

8. 什么是分子碰撞的有效截面积，如何计算分子的互碰频率？

答：设运动着分子其运动的方向与纸面垂直，以有效直径 $d(d = 2r)$ 为半径作虚线圆，这个面积称为分子的有效面积(πd^2)

单位时间、单位体积分子平均相撞的总次数 $z = \pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi u}}n_An_B$ 式中，d_{AB} 代表 A，B 分子的有效半径之和，u 代表折合质量

$$d_{AB} = \frac{d_A}{2} + \frac{d_B}{2},\ \frac{1}{u} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

9. 什么是气体的隙流？研究气体隙流有何用义？

答：分子的隙流是指气体分子通过小孔。Graham 的隙流定律是指隙流速度与其摩尔质量的平方根成反比，若两种气体在相同的情况下进行比较，则得 $\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$。

隙流定律是以用来求气体的摩尔质量，即 $V' = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$，利用隙流定律作用

也可以分离摩尔质量不同的气体的混合物。在同位表分数中得到了应用。

10. van der Walls对实际气体作了哪两项校正?如果把实际气体看作刚球,则其状态方程的形式应该如何?

答: van der Walls对实际气体的两项校正:(1) 对分子自身体积占据其活动空间的校正项 b。(2) 对分子间的引力校正因素项 a。

如果把实际气体看成钢球状态方程的形式:

$$p(V-b)=\frac{mRT}{M} \text{ 或 } P(V_m-b)=RT$$

11. 在同温、同压下,基本实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积,则该气体的压缩因子 Z 是大于1还是小于1?

答: 在压力较高或温度较低时,实际气体与理想气体的偏差较大,我们以压缩因子 Z 衡量偏差的大小,$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{pV}{nRT}$

同温,同压下,实际气体的摩尔体积大于理想气体的,则该气体的压缩因子 $Z>1$,$pV_m>RT$,实际气体的可压缩性比理想气体小。

同理可以推出同温同压下,若实际气体的摩尔体积小于理想气体的,则该气体的压缩因子 $Z<1$,$pV_m<RT$ 实际气体的可压缩性比理想气体大。

12. 压缩因子图的基本原理建立在什么原理的基础上?如果有两种性质不同的实际气体,其压力、摩尔体积和温度是否可能都相同?其压缩因子是否相同?为什么?

答: 凡是van der Walls气体都可以用统一的对比方程式表示,因为在对比状态方程中 $\left(\pi+\frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta-1)=8\tau$ 没有出现气体的特性常数 a、b,所以它是一个普遍性的方程式,但有时用太繁琐,特别是针对高压气体的有关计算,常借用压缩因子图。

其状态方程式仍然保留理想气体方程的形式,$pV_m=ZRT\left(Z=\frac{pV_m}{RT}\right)$

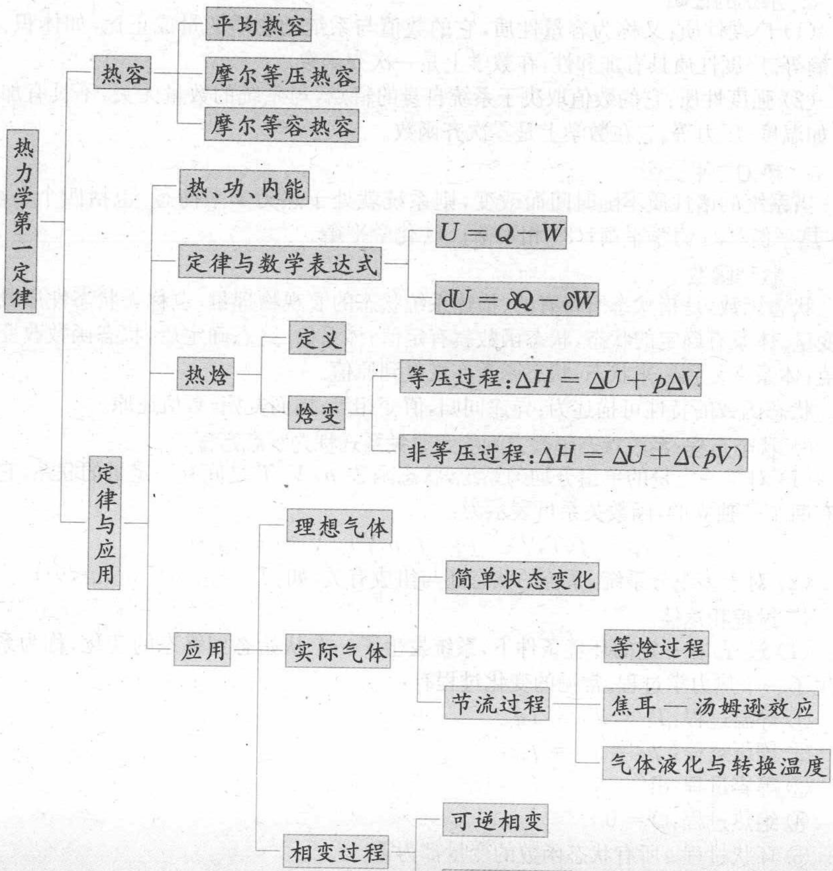
我们将范氏方程展开后 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$。得 $V_m^3-V_m^2\left(b+\frac{RT}{p}\right)+V_m\frac{a}{p}-\frac{ab}{p}=0$,也可写成 $p=\frac{RT}{v_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$,假设两种性质不同的实际气体具有相同的 V_m 和 T,但是由于性质不同,它们分别的 a、b 值不同,因而它们的 p 值也不同,所以两种性质不同的实际气体,它们的 p、V_m 和值不可能同时相同。

因为 $\pi=\frac{p}{p_c}$,$\beta=\frac{V_m}{V_{m,c}}$,$\tau=\frac{T}{T_c}$ 代入 $Z=\frac{pV_m}{RT}$ 后,可得 $Z=\frac{p_cV_{m,c}}{RT}\cdot\frac{\pi\beta}{\tau}$ 又根据教材中提及 $\frac{RT_c}{p_cV_{m,c}}=\frac{8}{3}$ 已证明van der Walls气体的 $\frac{p_cV_{m,c}}{RT_c}$ 接近一个常数,所以两种性质不同的实际气体若具有相同的对比状态,即 π、β、τ 值相同,则它们的压缩因子 Z 相同;否则,不同。

第 2 章 热力学第一定律

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】



【本章内容小结】

1. **系统与环境**

系统：被划定的研究对象称为系统，亦称为体系或物系。

环境：与系统密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。

2. **系统的分类**

(1) 敞开系统

系统与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

(2) 封闭系统

系统与环境之间无物质交换，但有能量交换。

(3) 隔离系统

系统与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为孤立系统。

3. **系统的性质**

(1) 广度性质：又称为容量性质，它的数值与系统的物质的量成正比，如体积、质量、熵等。广度性质具有加和性，在数学上是一次齐函数。

(2) 强度性质：它的数值取决于系统自身的特点，与系统的数量无关，不具有加和性，如温度、压力等。它在数学上是零次齐函数。

4. **热力学平衡态**

当系统的诸性质不随时间而改变，则系统就处于热力学平衡态。包括四个平衡：(1) 热平衡；(2) 力学平衡；(3) 相平衡；(4) 化学平衡。

5. **状态函数**

状态函数，是指状态所特有的、描述系统状态的宏观物理量，也称为状态性质或状态变量。体系有确定的状态，状态函数就有定值；体系始、终态确定后，状态函数改变有定值；体系恢复到原来状态，状态函数亦恢复到原值。

状态函数的特性可描述为：异途同归，值变相等；周而复始，数值还原。

6. **状态方程：系统状态函数之间的定量关系式称为状态方程**

(1) 对于一定量的单组分均匀系统，状态函数 p, V, T 之间有一定量的联系，它们只有两个是独立的，函数关系可表示为：

$$p = f(T,V) \quad T = f(p,V) \quad V = f(T,p)$$

(2) 对于多组分系统，系统的状态还与组成有关，如：$T = f(p,V,n_1,n_2,\cdots)$

7. **过程和途径**

(1) 过程：在一定的环境条件下，系统发生了一个从始态到终态的变化，称为系统发生了一个热力学过程。常见的变化过程有：

① 等温过程：$T_1 = T_2 = T_{环}$

② 等压过程：$p_1 = p_2 = p_{环}$

③ 等容过程：$dV = 0$

④ 绝热过程：$Q = 0$

⑤ 环状过程 ：所有状态函数的变量都为零

(2) 途径：从始态到终态的具体步骤称为途径。

8. **热和功**

(1) 热：系统与环境之间因温差而传递的能量称为热，用符号 Q 表示。

计算热一定要与系统与环境之间发生热交换的过程联系在一起，系统内部的能量交换不是热。

(2) 功：系统与环境之间传递的除热以外的其他能量都称为功，用符号 W 表示。

广义的功可以看作强度变量与广度变量的乘积：

$$\delta W = -p\mathrm{d}V + (X\mathrm{d}x + Y\mathrm{d}y + Z\mathrm{d}z + \cdots)$$
$$= \delta W_e + \delta W_f$$

(3) Q 和 W 的单位都用能量单位“J”表示，Q 和 W 都不是状态函数，其数值与变化途径有关，Q 和 W 的微小变化用符号“δ”而不能用“d”表示。

9. **能量守恒定律**

自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，能够从一种形式转化为另一种形式，但在转化过程中，能量的总值不变。

10. **热力学能**

热力学能是指系统内部能量的总和，包括分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各种粒子之间的相互作用位能等。

热力学能是状态函数用 U 表示，它的绝对值尚无法测定，只能求出它的变化值。

对于只含一种化合物的单相系统，用 p,V,T 中的任意两个和物质的量 n 就能确定系统的状态，即

$$U = U(T,p,n)$$

12. **热力学第一定律及其数学表达式**

设想系统由状态(1)变到状态(2)，系统与环境的热交换为 Q，功交换为 W，则系统的热力学能的变化为：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

对于微小变化：$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式，说明热力学能、热和功之间可以相互转化，但总的能量不变。也可表述为：第一类永动机是不可能制成的。

13. **热和功的取号与热力学能变化的关系**

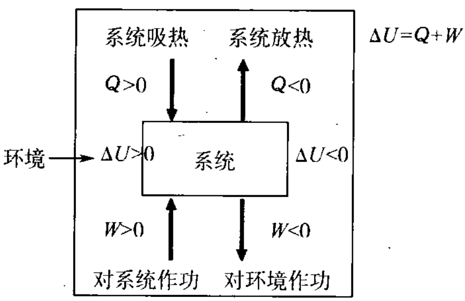


图 2-1

14. **功与过程**

广义功 = 广义力 × 广义位移

$$\delta W_e = -F_e dl = -\left(\frac{F_e}{A}\right)(Adl) = -p_e dV$$

15. 准静态过程

在过程进行的每一瞬间，系统都接近于平衡状态，以致在任意选取的短时间 dt 内，状态参量在整个系统的各部分都有确定的值，整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态所构成。

16. 可逆过程

系统经过某一过程从状态(1)变到状态(2)之后，如果能使系统和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化，则该过程称为热力学可逆过程。否则为不可逆过程。可逆过程的特点：

(1) 状态变化时推动力与阻力相差无限小，系统与环境始终无限接近于平衡态；

(2) 过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达；

(3) 系统变化一个循环后，系统和环境均恢复原态，变化过程中无任何耗散效应；

(4) 等温可逆过程中，系统对环境做最大功，环境对系统做最小功。

17. 焓

$$H \overset{\text{def}}{=} U + pV$$

$$\delta Q_p = dH \quad (dp = 0,\quad \delta W_f = 0)$$

$$\Delta H = Q_p \quad (dp = 0,\quad W_f = 0)$$

等压且不做非膨胀功的条件下，系统的焓变等于等压热效应。焓是状态函数，定义式中焓由状态函数组成；焓不是能量，虽然具有能量的单位，但不遵守能量守恒定律

18. 等容且不作非膨胀功的条件下，系统的热力学能的变化等于等容热效应

$$dU = \delta Q_V$$

19. 理想气体各种基本过程中 W、Q、ΔU、ΔH 的计算

过程	W	Q	ΔU	ΔH
自由膨胀	0	0	0	0
等温可逆	$nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	0
等压可逆	$p_{外}\ \Delta V$	$\int C_V dT$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
等容可逆	0	$\int C_V dT$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
绝热可逆	$C_V(T_2 - T_1)$	0	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
多方可逆	$\frac{nR}{1-\delta}(T_2 - T_1)$	$\int C_V dT + W$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$

20. 热容

对于不发生相变和化学变化的均相封闭系统，不做非膨胀功时，系统升高单位热

力学温度时所吸收的热。

$$C(T) \overset{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT}$$

(1) 摩尔热容：$C_m(T) \overset{\text{def}}{=} \frac{C(T)}{n} = \frac{1}{n}\frac{\delta Q}{dT}$

(2) 定压热容：$C_p(T) = \frac{\delta Q_p}{dT} \qquad \Delta H = Q_p = \int C_p dT$

$$C_V(T) = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

(3) 定容热容：$\Delta U = Q_V = \int C_V dT$

21. 理想气体的 C_p 与 C_V 之差

$C_p - C_V = nR, C_{p,m} - C_{V,m} = R$

21. 绝热过程的功：对于理想气体，设不做非膨胀功

$dU = C_V dT, \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$

22. 绝热可逆过程方程式

$TV^{\gamma-1} = K_1, pV^{\gamma} = K_2, p^{1-\gamma}T^{\gamma} = K_3$

这里 γ 为热容比，即

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

23. 理想气体绝热可逆过程的功

$$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

24. 热机效率 η：将热机所作的功与所吸的热之比值称为热机效率

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

冷冻系数：将所吸的热与所作的功之比值称为冷冻系数，用 β 表示。

$$\beta = \frac{Q'_c}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

25. 焦耳－汤姆逊系数 μ_{J-T}：它表示经节流过程后，气体温度随压力的变化率

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

26. 反应进度：$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$

27. 反应的热效应

当系统发生反应之后，使产物的温度回到反应前始态时的温度，系统放出或吸收的热量。

(1) 等压热效应 Q_p，反应在等压下进行所产生的热效应为 Q_p，如果不作非膨胀功，则 $Q_p = \Delta_r H$。

(2) 等压热效应 Q_V，反应在等压下进行所产生的热效应为 Q_V，如果不作非膨胀功，则 $Q_V = \Delta_r U$。

二者的关系：$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$

当反应进度为 1 mol 时：$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT$

28. Hess **定律**

反应的热效应只与起始和终了状态有关，与变化途径无关。

经典例题解析

例1 2 mol 某理想气体，$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$。由始态 100 kPa，50 dm³，先恒容加热使压力升高至 200 kPa，再恒压冷却使体积缩小至 25 dm³。求整个过程的 $W, Q, \Delta U$ 和 ΔH。

【思路探索】 恒容过程，$W = 0, Q = \Delta U$；恒压过程，$W = -p\Delta V, Q = \Delta H$。

【解题过程】 理想气体由始态到末态可以设计为如下的途径

状态 1		状态 2		状态 3
$p_1 = 100$ kPa, $V_1 = 50$ dm³ T_1	恒容加热 →	$p_2 = 200$ kPa, $V_2 = 50$ dm³ T_2	恒压冷却 →	$p_3 = p_2$, $V_3 = 25$ dm³ T_3

根据理想气体的状态方程：$pV = nRT, T = \frac{pV}{nR}$ 则代入数据可得，

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{100 \text{ kPa} \times 50 \text{ dm}^3}{nR} = \frac{5\,000 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3}{nR}$$

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{p_2 V_3}{nR} = \frac{200 \text{ kPa} \times 25 \text{ dm}^3}{nR} = \frac{5\,000 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3}{nR}$$

所以 $T_1 = T_3$

因为理想气体的焓 H、热力学能 U，只是温度的函数，与压力、体积无关。所以从始态到末态，$\Delta U = 0, \Delta H = 0$，从状态 1 到状态 2，恒容过程

$$W_1 = 0$$

从状态 2 到状态 3，恒压过程

$$W_2 = -p\Delta V = -200 \times 10^3 \text{ Pa} \times (25 - 50) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 5 \text{ kJ}$$

$$W = W_1 + W_2 = 0 + 5 \text{ kJ} = 5 \text{ kJ}$$

因为 $\Delta U = W + Q$，且知 $\Delta U = 0$，所以

$$Q = -W = -5 \text{ kJ}$$

所以整个过程 $W = 5$ kJ，$Q = -5$ kJ，$\Delta H = 0, \Delta U = 0$

例2 锅炉中连续不断地注入 20 ℃ 的水，将其加热并蒸发为 180 ℃，饱和蒸气压为 1 003 kPa 的水蒸气。求每生产 1 Mg 水蒸气所需要的热量。

已知：100 ℃ 时水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，水的平均摩尔定压热

容 $\overline{C}_{p,m} = 75.32\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，水蒸气的 $C_{p,m} = a + bT + cT^2 = \{29.16 + 14.49 \times 10^{-3}T/\text{K} - 2.022 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2\}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

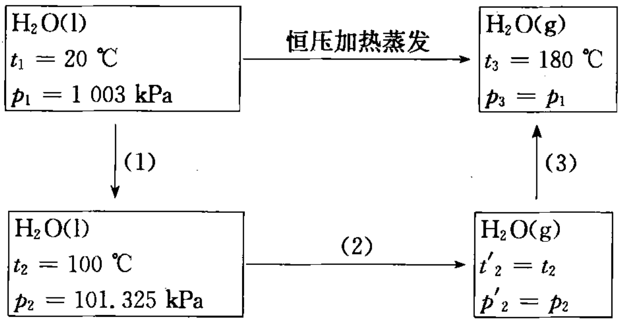
【思路探索】 20 ℃ 的水进入 180 ℃ 的蒸汽锅炉后，所受的外压应为 180 ℃ 时的水的饱和蒸汽压，所以题意所给过程可视为恒压加热蒸发过程，所吸收的热量为整个过程的焓变，并且从 20 ℃ 到 180 ℃ 的过程中水的状态由气态转化为液态，状态发生了变化，$C_{p,m}$ 值不是连续的，则应分段计算。

【解题过程】 由题意可知

$$m = 1\ \text{Mg} = 10^3\ \text{kg}$$

$$n(H_2O) = m/M(H_2O) = 10^3\ \text{kg}/(18.015 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = 55.509\ 2\ \text{kmol}$$

根据题设所给的数据，整个变化过程可以设计出如下的途径进行计算：



(1) 过程 1 为在降压的条件下对水进行加热的过程，使其温度由 20 ℃ 增加到 100 ℃，忽略外压变化对焓变的影响，则

$$\Delta H_1 = n\overline{C}_{p,m}(H_2O,l)(t_2 - t_1)$$
$$= 55.509\ 2 \times 10^3 \times 75.32 \times (100 - 20)\text{J} = 334.476\ \text{MJ}$$

(2) 过程 2 为水的恒压蒸发过程，则

$$\Delta H_2 = n\Delta H_{vap}H_m$$
$$= 55.509\ 2 \times 10^3 \times 40.668\ \text{kJ} = 2\ 257.448\ \text{MJ}$$

(3) 过程(3) 为水蒸汽的加热加压过程，此过程可将 H_2O 视为理想气体，它在 100 ～ 180 ℃ 范围内的平均定压热容为：

$$\overline{C}_{p,m} = \int_{T_2}^{T_3}(a + bT + cT^2)\text{d}T/(T_3 - T_2)$$
$$= \{a(T_3 - T_2) + b(T_3^2 - T_2^2)/2 + c(T_3^3 - T_2^3)/3\}/(T_3 - T_2)$$
$$= \{(233\ 2.8 + 478.923 - 27.424)/80\}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 34.804\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = n\overline{C}_{p,m}(H_2O,g)(t_3 - t_2)$$
$$= 55.509\ 2 \times 10^3 \times 34.804 \times (180 - 100)\text{J} = 1.545\ 6 \times 10^5\ \text{kJ}$$

所以整个过程所吸收的热量等于焓变：

即 $$Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 2.746 \times 10^9\ \text{J}$$

例 3 某双原子理想气体 1 mol 从始态 350 K，200 kPa 经过如下四个不同过程达到各自的平衡态，求各过程的功 W。

(1) 恒温可逆膨胀到 50 kPa；
(2) 恒温反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀；
(3) 绝热可逆膨胀到 50 kPa；
(4) 绝热反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀。

【思路探索】 恒温可逆，$W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$；恒温恒外压不可逆膨胀，$W = -p\Delta V$；绝热可逆膨胀 $W = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T$，绝热恒外压不可逆，$W = \Delta U$。

【解题过程】 (1) 恒温可逆过程

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= 1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 350\ \mathrm{K}\times\ln\frac{50\ \mathrm{kPa}}{200\ \mathrm{kPa}}$$

$$= -4.03\ \mathrm{kJ}$$

(2) 恒温恒外压过程

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = -p\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$= -50\ \mathrm{kPa}\times\left(\frac{1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 350\ \mathrm{K}}{50\ \mathrm{kPa}} - \frac{1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 350\ \mathrm{K}}{200\ \mathrm{kPa}}\right)$$

$$= -2.183\ \mathrm{kJ}$$

(3) 绝热可逆膨胀，且 $C_{p,m} = \frac{7}{2}R, C_{V,m} = \frac{5}{2}R$，所以

$$T_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/C_{p,m}}\times T = \left(\frac{500\ \mathrm{kPa}}{200\ \mathrm{kPa}}\right)^{R/\frac{7}{2}R}\times 350\ \mathrm{K} = 235.5\ \mathrm{K}$$

且因为为绝热可逆膨胀过程，所以 $Q = 0$，根据热力学第一定律，

$$W = \Delta U - Q = \Delta U - 0 = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \mathrm{mol}\times\frac{5}{2}R\times(235.5 - 350)\mathrm{K} = -2.379\ \mathrm{kJ}$$

(4) 绝热恒压不可逆膨胀

$$W = -p\Delta V = -p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$= -1\ \mathrm{mol}\times 8.314T_2 + \frac{50\ \mathrm{kPa}}{200\ \mathrm{kPa}}\times 1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 350\ \mathrm{K}$$

$$\Delta U = W + Q = W + 0 = nC_{V,m}\Delta T = 1\ \mathrm{mol}\times\frac{5}{2}R\times(T_2 - T_1)$$

因为过程为绝热恒压过程，所以 $W = \Delta U$ 代入上二式可得

$$-1\ \mathrm{mol}\times 8.314T_2 + 0.25\times 1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 350\ \mathrm{K}$$

$$= 1\ \mathrm{mol}\times\frac{5}{2}R\times(T_2 - 350)\mathrm{K}$$

解得 $T_2 = 275\ \mathrm{K}$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}\Delta T$$
$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (275 - 350)\text{K}$$
$$= -1.559\ \text{kJ}$$

例 4　计算 1 mol 理想气体在下列四个过程中所做的体积功。已知始态体积为 25 dm^3，终态体积为 100 dm^3；始态及终态温度均为 100 ℃。

(1) 等温可逆膨胀；

(2) 向真空膨胀；

(3) 在外压恒定为气体终态的压力下膨胀；

(4) 先在外压恒定为体积等于 50 dm^3 时气体的平衡压力下膨胀，当膨胀到 50 dm^3（此时温度仍为 100 ℃）以后，再在外压等于 100 dm^3 时气体的平衡压力下膨胀。

试比较这四个过程的功。比较的结果说明什么？

【思路探索】　区分四个不同的膨胀过程做功的特点，采用相应的公式，代入题意中所给的数据进行求解。

【解题过程】　(1) 等温可逆膨胀

$$W_1 = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = 1 \times 8.314 \times 373 \times \ln\frac{100}{25}$$
$$= 4\ 299\ \text{J}$$

(2) 向真空膨胀

$$W_2 = p_{外}(V_2 - V_1) = 0(V_2 - V_1) = 0$$

(3) 恒外压膨胀

$$W_3 = p_{外}(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1)$$
$$= \frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1) = \frac{1 \times 8.314 \times 373}{0.1}(0.1 - 0.025)$$
$$= 2\ 326\ \text{J}$$

(4) 二步恒外压膨胀

$$W_4 = p_{外}(V_2 - V_1) + p_{外}(V_3 - V_2)$$
$$= \frac{nRT}{V^2}(V_2 - V_1) + \frac{nRT}{V_3}(V_3 - V_2)$$
$$= nRT\left(1 - \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_2}{V_3}\right) = nRT\left(2 - \frac{25}{50} - \frac{50}{100}\right)$$
$$= nRT = 1 \times 8.314 \times 373 = 3\ 101\ \text{J}$$

由于 $W_1 > W_4 > W_3 > W_2$，说明膨胀次数愈多，即体系与环境的压力差愈小，做的功愈大。

例 5　1 mol、300 K、101.325 kPa 的理想气体，在恒定外压下恒温压缩至内外压力相等，然后再恒容升温至 1 000 K，此时系统的压力为 1 628.247 kPa，求整个过程的 Q、W、ΔU 及 ΔH。已知该气的 $C_{V,m} = 12.47\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。

【思路探索】　根据理想气体的 $pV = nRT$，求出恒温压缩后体系的压力，整个过程只有恒温压缩过程做功，热力学能只在恒容升温过程发生了变化，即 $\Delta V = nC_{V,m}(T_3 - T_1)$，然后根据热力学第二定律 $\Delta V = Q + W$ 求 Q，ΔH 的求解直接根据公式 $\Delta H =$

$nC_{p,m}(T_3-T_1)$。

【解题过程】 $n=1\ mol, C_{V,m}=12.47\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，整个变化过程可设计为如下途径：

$$\boxed{\begin{matrix} T_1=300\ K \\ p_1=101.325\ kPa \\ V_1 \end{matrix}} \xrightarrow[\text{恒外压}\ (1)]{\text{恒温}} \boxed{\begin{matrix} T_2=T_1 \\ p_2=p(\text{环}) \\ V_2 \end{matrix}} \xrightarrow[\text{升温}\ (2)]{dV=0} \boxed{\begin{matrix} T_3=1\ 000\ K \\ p_3=1\ 628.247\ kPa \\ V_3=V_2 \end{matrix}}$$

$$p(\text{环})=p_2=\frac{p_3T_2}{T_3}=\frac{1\ 628.247\ kPa\times300\ K}{1\ 000\ K}=488.474\ kPa$$

$$\begin{aligned} W=W_1&=-p(\text{环})(V_2-V_1)=-p_2(V_2-V_1) \\ &=-nRT_1(1-p_2/p_1) \\ &=-1\times8.314\times300(1-488.474/101.325)J=9\ 530\ J \end{aligned}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_3-T_1)=1\times12.47(1\ 000-300)J=8\ 729\ J$$

$$\begin{aligned} \Delta H&=nC_{p,m}(T_3-T_1) \\ &=1\times(12.47+8.314)(1\ 000-300)J=14.55\ kJ \end{aligned}$$

$$Q=\Delta U-W=(8\ 729-9\ 530)J=-801\ J$$

例 6 一水平放置的绝热恒容的圆筒中装有无摩擦的绝热理想活塞，活塞左、右两侧分别为 50 dm^3 的单原子理想气体 A 和 50 dm^3 的双原子理想气体 B。两气体均为 0 ℃，100 kPa。A 气体内部有一体积和热容均可忽略的的电热丝。

现在经过通电缓慢加热左侧气体 A，使推动活塞压缩右侧气体 B 到最终压力增至 200 kPa。

求：(1) 气体的末态温度 T_B；(2) 气体 B 得到的功 W_B；(3) 气体 A 的末态温度 T_A；(4) 气体 A 从电热丝得到的热 Q_A。

【思路探索】 理想气体绝热可逆过程 $\frac{T_1}{T_2}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/C_{p,m}}=1, Q=0, W=\Delta U$

【解题过程】 (1) 可视为气体经历绝热，可逆压缩过程，得

$$T_B=T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/C_{p,m}}=273.15\ K\times\left(\frac{200\ kPa}{100\ kPa}\right)^{R/\frac{7}{2}R}=332.97\ K$$

(2) 因为 $Q(B)=0$，则 B(g) 得到的功全变为 B(g) 的热力学能，即

$$\begin{aligned} W_B&=\Delta U(B)-Q(B)=\Delta U(B)-0 \\ &=n_BC_{V,m}(B)(T_B-T_1)=\frac{p_1V_1}{RT_1}C_{V,m}(T_B-T_1) \\ &=\frac{100\ kPa\times50\ dm^3}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times273.15\ K}\times\frac{5}{2}R\times(332.97-273.15)K \\ &=2.738\ kJ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3)V_A&=2V-V_B=2\times50\ dm^3-\frac{n_BRT_B}{p_B}=100\ dm^3-\frac{p_1V_1}{RT_1}\times\frac{RT_B}{p_B} \\ &=100\ dm^3-\frac{100\ kPa\times50\ dm^3}{273.15\ K}\times\frac{332.97\ K}{200\ kPa} \\ &=69.525\ dm^3 \end{aligned}$$

$$T_A = p_A V_A / n_A R = \frac{200\ \text{kPa} \times 69.525\ \text{dm}^3}{\frac{p_1 V_1}{RT_1} \times R} = \frac{200\ \text{kPa} \times 69.525\ \text{dm}^3 \times 273.15\ \text{K}}{100\ \text{kPa} \times 50\ \text{dm}^3}$$

$$= 758.21\ \text{K}$$

(4) 气体A从电热丝得到Q_A一部分用于增加气体A的内能，一部分用于对B气体做体积功

$$Q_A = \Delta V_A + W_B = n_A C_{V,m}(A)(T_A - T_1) + W_B$$

$$= \frac{p_1 V_1}{RT_1} \times \frac{3}{2} R \times (758.21 - 273.15)\text{K} + 2.738\ \text{kJ}$$

$$= \frac{100\ \text{kPa} \times 50\ \text{dm}^3}{273.15\ \text{K}} \times 1.5 \times (758.21 - 273.15)\text{K} + 2.738\ \text{kJ}$$

$$= 16.056\ \text{kJ}$$

例7 以1 mol理想气体(N_2)为介质形成下列循环：$A \to B$，等温可逆过程；$B \to C$，等容过程；$C \to A$，绝热可逆过程。已知$T_A = 1\,000$ K，$V_A = 1\ \text{dm}^3$，$V_B = 20\ \text{dm}^3$。

(1) 画出此循环$p-V$图。

(2) 求A，B，C各状态下的T，p，V。

(3) 求出各种过程变化的ΔU，ΔH，Q，W。

(4) 求此循环过程的热机效率η，并求出在相同高低热源条件下此机的η与Carnot循环之η_C的比值η/η_C。

【解题过程】 (1) 该循环过程$p-V$图如图2-2所示。

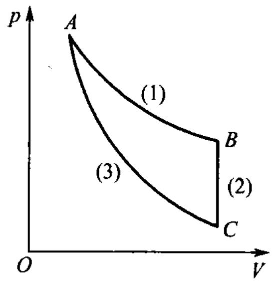


图 2-2

(2) $T_A = 1\,000$ K，$V_A = 0.001\ \text{m}^3$，则

$$p_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\ \text{K}}{0.001\ \text{m}^3} = 8\,314\ \text{kPa}$$

B态：因为$A \to B$为等温可逆过程，所以$T_B = T_A = 1\,000$ K，$V_B = 0.020\ \text{m}^3$，则

$$p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\ \text{K}}{0.020\ \text{m}^3} = 415.7\ \text{kPa}$$

C态：因为$B \to C$为等容过程，所以$V_C = V_B = 0.020\ \text{m}^3$。因为$C \to A$为绝热可逆过程，所以$T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$。双原子理想气体

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

$$T_C = T_A \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} = 1\,000\ \text{K} \times \left(\frac{1}{20}\right)^{1.4-1} = 301.7\ \text{K}$$

$$p_C=\frac{nRT_C}{V_C}=\frac{1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 301.7\ \text{K}}{0.020\ \text{m}^3}$$

$=125.4\ \text{kPa}$

(3)$A\to B$ 为等温可逆过程，由于理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数，所以 $\Delta U_1=0,\Delta H_1=0$。根据热力学第一定律

$$Q_1=-W_1=nRT\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$=1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 1\ 000\ \text{K}\times\ln\frac{20}{1}$$

$=24.91\ \text{kJ}$

$B\to C$ 为等容过程，所以

$$W_2=-\int p\text{d}V=0$$

$$\Delta U_2=Q_V=\int_{T_B}^{T_C}C_V\text{d}T=n\cdot\frac{5}{2}\cdot R(T_C-T_B)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(301.7\ \text{K}-1\ 000\ \text{K})$$

$=-14.51\ \text{kJ}$

$$\Delta H_2=\int_{T_B}^{T_C}C_p\text{d}T=n\cdot\frac{7}{2}\cdot R(T_C-T_B)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{7}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(301.7\ \text{K}-1\ 000\ \text{K})$$

$=-20.32\ \text{kJ}$

$C\to A$ 为绝热可逆过程，所以 $Q_3=0$。

$$\Delta U_3=W_3=C_V(T_A-T_C)=n\cdot\frac{5}{2}R(T_A-T_C)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(1\ 000\ \text{K}-301.7\ \text{K})$$

$=14.51\ \text{kJ}$

$$\Delta H_3=\int_{T_C}^{T_A}C_p\text{d}T=n\frac{7}{2}R(T_A-T_C)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{7}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(1\ 000\ \text{K}-301.7\ \text{K})$$

$=20.32\ \text{kJ}$

第 3 过程 $C\to A$ 中 ΔU_3 和 ΔH_3 的运算也可利用循环积分为零的原则：

$$\oint\text{d}U=0,\Delta U=0,\Delta U_1+\Delta U_2+\Delta U_3=0$$

因为 $\Delta U_1=0$，所以 $\Delta U_3=-\Delta U_2=14.51\ \text{kJ}$。

$$\oint\text{d}H=0,\Delta H=0,\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3=0$$

因为 $\Delta H_1=0$，所以 $\Delta H_3=-\Delta H_2=20.32\ \text{kJ}$。

(4) 该循环的热机效率 η 为

$$\eta = \frac{-W}{Q_{吸}} = \frac{-W_1 - W_2 - W_3}{Q_1}$$
$$= \frac{(24.91 + 0 - 14.51)\text{kJ}}{24.91\ \text{kJ}} \times 100\% = 41.75\%$$

对相同高低热源的 Carnot 循环的热机效率为 η_C 为

$$\eta_C = \frac{T_h - T_1}{T_h} = \frac{T_A - T_C}{T_A}$$
$$= \frac{(1\,000 - 301.7)\text{K}}{1\,000\ \text{K}} \times 100\% = 69.83\%$$

上述两个不同热机的效率比值为

$$\frac{\eta}{\eta_C} = \frac{41.75\%}{69.83\%} = 0.597\,9$$

由本题可知，对卡诺循环来说，其热机效率只与两个热源的温度有关，而与工作物质的本性无关。在同样的两个高低温热之间工作的卡诺热机和其他热机比较，以卡诺热机的效率最大。

历年考研真题评析

例 1 **(华南理工,2007 年)** 某气体的状态方程为 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$，式中 a 为常数，V_m 为摩尔体积，试求 1 mol 该气体从(2×10^5 Pa，10 dm^3，300 K) 状态恒温可逆变至体积为 40 dm^3 状态时的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$。已知 $dU = C_V dT + [T(\partial P/\partial T)_V - p]dV$。

【思路探索】 先计算 ΔU，再根据公式 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 计算 W，再根据热力学第一定律 $Q = \Delta U - W$ 计算 Q。

【解题过程】 整个过程的状态变化为：

$V_1 = 10$ dm^3		$V_2 = 40$ dm^3
$p_1 = 2 \times 10^5$ Pa	⟶	$p_2 = ?$
$T_1 = 300$ K		$T_2 = 300$ K

将题意所给的状态方程 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$，进行变形可得

$p = (RT/V_m) - (a/V_m^2)$，恒容时求微分可得 $(\partial p/\partial T)_V = R/V$

则 $\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} [T(\partial p/\partial T) - p]dV = \int_{V_1}^{V_2} [RT/V_m - p]dV$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{na}{V_m^2} dV_m = -na\left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}}\right)$$

$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right] n dV_m = nRT\left(n\frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}\right) - na\left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}}\right)$

$Q = \Delta U - W = nRT(n(V_{m,2}/V_{m,1})) = [8.314 \times 300 \times \ln(40/10)]\text{J} = 3\,458$ J

$\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + n\Delta[RT - (a/V_m)] = \Delta U - na[Cl/V_{m,2}] - (1/V_{m,1})$

$= -2na[(1/V_{m,2}) - (1/V_{m,1})]$

根据题意所给条件

$a = (RT/V_m - p)V_m^2 = (8.314 \times 300/0.01 - 2 \times 10^5) \times 0.01^2 = 4.945$

$\Delta H = -2 \times 4.945 \times (1/0.01 - 1/0.04)\text{J} = -741.8\text{J}$。

例 2 **(浙江大学,2005 年)**20 dm³ 双原子理想气体,由 300 K,40 kPa,经过以下三种途径:(1) 等温可逆膨胀;(2) 绝热可逆膨胀;(3) 在恒压 3.5 kPa 下绝热膨胀,终态压力均为 3.5 kPa,求各过程 W,ΔU 及 ΔH。

【思路探索】 本题主要考察等温可逆过程,绝热可逆过程以及绝热不可逆过程的状态方程。

【解题过程】 (1) 等温可逆过程

由于是理想气体,所以

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

根据理想气体状态方程可得,$n = \dfrac{pV}{RT} = \dfrac{40 \times 20}{8.314 \times 300} = 0.321\ \text{mol}$

$$W = nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = 0.321 \times 8.314 \times 300 \times \ln\frac{40}{3.5} = 1\ 950\ \text{J}$$

(2) 绝热可逆过程

由绝热可逆过程方程 $T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T'^\gamma_2 p_2^{1-\gamma}$ 得

$$T'_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \times \left(\frac{40}{3.5}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 149.6\ \text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T'_2 - T_1) = 0.321 \times 8.314 \times \frac{5}{2} \times (149.6 - 300) = -1\ 003\ \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T'_2 - T_1) = 0.321 \times 8.314 \times \frac{7}{2} \times (149.6 - 300) = -1\ 405\ \text{J}$$

$$W = \frac{nR}{1-\gamma}(T'_2 - T_1) = \frac{0.321 \times 8.314}{1 - 1.4} \times (149.6 - 300) = 1\ 003\ \text{J}$$

或由热力学第一定律,$W = -\Delta U = 1\ 003\ \text{J}$

(3) 绝热不可逆过程

由热力学第一定律 $\Delta U = -W$

即 $$nC_{V,m}(T''_2 - T_1) = -p_e(V''_2 - V_1) = -p_e nR\left(\frac{T''_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1}\right)$$

将 $C_{V,m} = \dfrac{5}{2}R, p_e = p_2$ 代入,整理得

$$\frac{5}{2}(T''_2 - T_1) = -T''_2 + \frac{p_2 T_1}{p_1}$$

$$T''_2 = \frac{2}{7}T_1\left(\frac{5}{2} + \frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{2}{7} \times 300 \times \left(\frac{5}{2} + \frac{3.5}{40}\right) = 221.8\ \text{K}$$

则 $\Delta U = nC_{V,m}(T''_2 - T_1)$

$$= 0.321 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (221.8 - 300) = -521.7\ \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T''_2 - T_1)$$

$$= 0.321 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (221.8 - 300) = -730.4\ \text{J}$$

$$W = \frac{nR}{1-\gamma}(T''_2 - T_1)$$

$$= \frac{0.321 \times 8.314}{1-1.4} \times (221.8 - 300) = 521.7\ \text{J}$$

或由热力学第一定律：$W = -\Delta U = 521.7$ J

例3　**(中国石油大学，2006年)** 现有4 mol氮气，从750 K、150 kPa，先恒容冷却使压力降至50 kPa，再绝热可逆压缩至100 kPa。氮气视为理想气体，25 ℃时标准摩尔熵为191.6 J·mol^{-1}·K^{-1}。求整个过程的Q,W,ΔU,ΔH,ΔS及ΔG。

【思路探索】　将系统的整个变化过程用图表示出来，则经过了两个途径：恒容冷却与绝热可逆，根据理想气体的状态方程分别求出状态2与状态3的温度，然后根据每个过程的特点根据公式求算整个过程的Q,W,ΔU等。

【解题过程】　将系统的整个变化过程用下图表示：

4 mol 氮气 $T_1 = 750$ K $p_1 = 150$ kPa	—恒容冷却→	T_2 $p_2 = 50$ kPa	—绝热可逆→	T_3 $p_3 = 100$ kPa

根据理想气体状态方程

$p_1V_1 = nRT_1$, $p_2V_2 = nRT_2$, $p_2/p_1 = T_2/T_1$, $T_2 = p_2T_1/p_1 = 250$ K

状态2到状态3为一绝热可逆过程，则 $T_3 p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$，

$$T_3 = T_2\left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 250 \times \left(\frac{50}{100}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 304.75\ \text{K}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 4 \times 2.5 \times 8.314 \times (250 - 750) = -41\,570\ \text{J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 4 \times 2.5 \times 8.314 \times (304.75 - 750) = -37\,018\ \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 4 \times 3.5 \times 8.314 \times (304.75 - 750) = -51\,825\ \text{J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} = 4 \times 2.5 \times 8.314 \times \ln\frac{250}{750} = -91.34\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_3S_3 - T_1S_1)$$

4 mol 氮气 $T_0 = 298.15$ K $p_0 = 100$ kPa $S_0 = 4S_m^{\ominus}$	—$\Delta S^{\ominus}$→	$T_1 = 750$ K $p_1 = 150$ K S_1

$$\Delta S_0 = nC_{p,m}\ln\frac{T_1}{T_0} + nR\ln\frac{p_0}{p_1} = 292.80 - 13.48 = 279.30\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_1 = S_0 + \Delta S_0 = 4S_m^{\ominus} + \Delta S_0 = 4 \times 191.6 + 279.30 = 1\,045.12\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_3 = S_1 + \Delta S = 954.38\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - (T_3S_3 - T_1S_1) = -51\ 825 - (304.75 \times 945.38 - 750 \times 1\ 045.12)$$
$$= 441\ 168\ \text{J}$$

本章教材习题全解

1. 如果一个系统从环境吸收了 40 J 的热，而系统的热力学能却增加了 200 J，问系统从环境得到了多少功？如果该系统在膨胀过程中对环境作了 10 kJ 的功，同时吸收了 28 kJ 的热，求系统的热力学能变化值。

【解题思路】 考查知识为热力学第一定律 $\Delta U = QW$

【解题过程】 根据热力学第一定律表达式 $\Delta U = Q + W$，

由题意可知(1) $Q = 40$ J(系统从环境中吸热 $Q > 0$)，$\Delta U = 200$ J

则 $W = \Delta U - Q = 200\ \text{J} - 40\ \text{J} = 160\ \text{J}$

(2) 如果系统在膨胀过程对环境做了 10 kJ 的功，则 $W = -10$ kJ(系统对环境作功为负）吸收热量 $Q = 28$ kJ(系统吸热为正）

则 $\Delta U = Q + W = 28\ \text{kJ} - 10\ \text{kJ} = 18\ \text{kJ}$

2. 有 10 mol 的气体(设为理想气体)，压力为 1000 kPa，温度为 300 K，分别求出等温时下列过程的功：

(1) 在空气压力为 100 kPa 时，体积胀大 1 dm^3；

(2) 在空气压力为 100 kPa 时，膨胀到气体压力也是 100 kPa；

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 100 kPa。

【解题思路】 由于系统的变化是等温过程，则 $\Delta U = 0$

【解题过程】 (1) 如果由题意可知，外压始终维持恒定，且气体体积膨胀，系统对环境做功，则 W 为负。$p_e = 100$ kPa，$\Delta V = 1\ \text{dm}^3$

则 $W = -p_e\Delta V = 100 \times 10^5\ \text{Pa} \times 1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 = -1\ 000\ \text{J}$

(2) 膨胀前状态

10 mol, 300 K 1 000 kPa, V_1	⟶	10 mol, 300 K 100 kPa, V_2

根据理想气体的状态方程　$pV = nRT$

则 $V_1 = \dfrac{nRT}{pQ} = \dfrac{10\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K}}{1\ 000 \times 10^3\ \text{Pa}} = 24.942 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$

$V_2 = \dfrac{nRT}{p_2} = \dfrac{10\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}} = 249.42 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$

由于外压恒定 $p_e = 100$ kPa，气体膨胀，系统对环境做功为负

则 $W = -p_e(V_2 - V_1) = -100 \times 10^3\ \text{Pa} \times (249.42 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 - 24.942 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)$
$= -2.25 \times 10^4\ \text{J}$

(3) 由题意可知，系统的变化为等温可逆膨胀

则 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e \text{d}V = -nRT\ln\dfrac{p_1}{p_2}$

$$= -10\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K} \times \ln \frac{1\,000\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$= -5.74 \times 10^4\ \text{J}$$

3. 1 mol 单原子理想气体，$C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R$，始态(1)的温度为 273 K，体积为 22.4 dm^3，经历如下三步，又回到始态，请计算每个状态的压力、Q、W 和 ΔU。

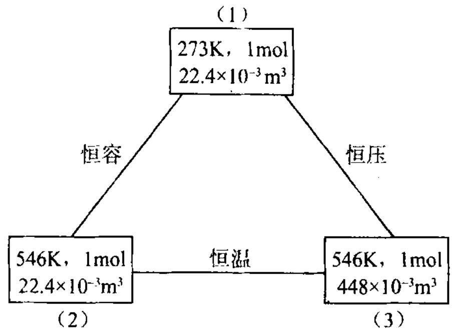
(1) 等容可逆升温由始态(1)到 546 K 的状态(2)；

(2) 等温(546K)可逆膨胀由状态(2)到 44.8 dm^3 的状态(3)；

(3) 经等压过程由状态(3)回到始态(1)。

【解题思路】 应用热力学第一定律计算可逆过程的 Q、W 和 ΔU。

【解题过程】 系统此三步的变化过程如下图所示



(1) 由题意可知，此步的变化为等容可逆升温，则 $W = -p\Delta V = 0$，根据热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\text{m}} \text{d}T$$

$$n = 1\ \text{mol},\ C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R,\ T_1 = 273\ \text{K},\ T_2 = 546\ \text{K}$$

则 $\Delta U = Q_V = \int_{273}^{546} 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{d}T$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (546\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 3404.58\ \text{J}$$

所以等容可逆升温时：$W = 0$，$\Delta U = Q = 3404.58\ \text{J}$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$　　则 $p = \frac{nRT}{V}$

始态(1)的压力 $p_1 = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{22.4 \times 10^{-3}\ \text{m}^3} = 1.013 \times 10^5\ \text{Pa}$

等容可逆升温后压力 $p_1^0 = p_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 1.013 \times 10^5\ \text{Pa} \times \frac{546\ \text{K}}{273\ \text{K}} = 2.026 \times 10^5\ \text{Pa}$

(2) 此步骤为等温(546 K)可逆膨胀，则 $\Delta U = 0$

气体膨胀，对外界做功为负：则

$W=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 546\ \text{K}\times\ln\frac{44.8\times 10^{-3}\ \text{m}^3}{22.4\times 10^{-3}\ \text{m}^3}$

$=-3\ 146.50\ \text{J}$

由热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$，则 $Q=-3\ 146.50\ \text{J}$

则此时的压力 $p_3=\frac{p_2V_2}{V_3}=\frac{2.026\times 10^5\ \text{Pa}\times 22.4\times 10^{-3}\ \text{m}^3}{44.8\times 10^{-3}\ \text{m}^3}=1.013\times 10^5\ \text{Pa}$

所以等温可逆膨胀过程的 $\Delta U=0$，$Q=3146.50\ \text{J}$，$W=-3\ 146.50\ \text{J}$

(3) 等压过程：对于单原子分子，$C_{p,\text{m}}=C_{V,\text{m}}+R$

则 $W=-p_e(V_1-V_2)=-1.013\times 10^5\ \text{Pa}\times(22.4\times 10^{-3}\ \text{m}^3-44.8\times 10^{-3}\ \text{m}^3)$

$=2\ 269.72\ \text{J}$

$Q_p=\int_{T_1}^{T_2}\ln C_{p,\text{m}}\text{d}T=\int_{T_1}^{T_2}\ln(C_{V,\text{m}}+R)\text{d}T=n\left(\frac{3}{2}R+R\right)\times(T_2-T_1)$

$=1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273\ \text{K}-546\ \text{K})$

$=-5\ 674.31\ \text{J}$

根据热力学第一定律

$\Delta U=Q+W=-5\ 674.31\ \text{J}+2\ 269.72\ \text{J}=-3\ 404.59\ \text{J}$

4. 在 291 K 和 100 kPa 下，1 mol$Zn(s)$ 溶于足量稀盐酸中，置换出 1 mol$H_2(g)$，并放热 152 kJ。若以 Zn 和盐酸为系统，求该反应所做的功及系统热力学能的变化。

【解题过程】 由题意可知系统放热 $Q=-152\ \text{kJ}$，

则系统对外并做功，$W=-p\Delta V=-nRT\quad T=291\ \text{K}$

$$\begin{array}{ccc} Zn(s)+HCl = ZnCl_2+H_2(g)\uparrow \\ 1\ \text{mol} \qquad\qquad\qquad 1\ \text{mol}\end{array}$$

故 $n=1\ \text{mol}$

则 $W=-p\Delta V=-nRT=-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 291\ \text{K}$

$=-2419.4\ \text{J}$

根据热力学第一定律：$\Delta U=W+Q=-2419.4\ \text{J}-152\times 10^3\ \text{J}=-154\ 419\ \text{J}$

故该反应所做的功为 -2419.4 J，系统热力学变化为 $-154\ 419$ J。

5. 在 298 K 时，有 2 mol$N_2(g)$，始态体积为 15 dm^3，保持温度不变，经下列三个过程膨胀到终态体积为 50 dm^3，计算各过程的 ΔU，ΔH，W 和 Q 的值，设气体为理想气体。

(1) 自由膨胀；

(2) 反抗恒定外压 100 kPa 膨胀；

(3) 可逆膨胀。

【解题过程】 (1) 自由膨胀过程的外压 $p_e=0$，故 $W=0$

由题意可知，系统恒温，热力学能变化 $\Delta U=0$，

由热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$，则 $Q=0$，则 $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=0$

(2) 如果反抗恒定外压 $p=100\ \text{kPa}$，$\Delta V=50\ \text{dm}^3-15\ \text{dm}^3=35\ \text{dm}^3$

则系统对外界做功：$W=-p\Delta V=-100\times 10^3\ \text{Pa}\times 35\times 10^{-3}=-3\ 500\ \text{J}$

恒温过程：$\Delta U=0$，由 $\Delta U=W+Q$，可知 $Q=3\ 500\ \text{J}$

等温过程 $\Delta H=0$，H 和 U 都只是温度的函数

故 $\Delta H = 0, \Delta U = 0, W = -3\ 500\ \text{J}, Q = 3\ 500\ \text{J}$

(3) 如果等温可逆膨胀，

则 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$

$$W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -2\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\ln\frac{50}{15} = -5\ 965.86\ \text{J}$$

由 $\Delta U = Q + W$，则 $Q = -W = 5\ 965.86\ \text{J}$

所以 $\Delta U = 0, \Delta H = 0, W = -5\ 965.86\ \text{J}, Q = 5\ 965.86\ \text{J}$

6. 在水的正常沸点(373.15 K,101.325 kPa)，有 1 molH_2O(l) 变为同温、同压的 H_2O(g)，已知水的摩尔汽化焓变值为 $\Delta_{vap}H_m = 40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，请计算该变化的 Q，ΔU，ΔH 的值各为多少。

【解题过程】 (1) 系统等温条件下 $\Delta H = Q_p = n\Delta_{vap}H_m$

所以 $\Delta H = 1\ \text{mol}\times 40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 40.69\ \text{kJ}$

$W = -p_{外}\Delta V = -p_{外}(V_g - V_l) = -p_{外}V_g = -nRT$

所以 $W = -1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373.15\ \text{K} = -3\ 102.4\ \text{J}$

$\Delta U = Q_p + W = 40.69\times 10^3\ \text{J} - 3\ 102.4\ \text{J} = 37\ 588\ \text{J}$

所以该变化的 $Q = 40.69\ \text{kJ}, \Delta U = 37\ 588\ \text{J}, \Delta H = 40.69\ \text{kJ}$

7. 理想气体等温可逆膨胀，体积从 V_1 膨胀大到 $10\ V_1$，对外作了 41.85 kJ 的功，系统的起始压力为 202.65 kPa。

(1) 求始态体积 V_1；

(2) 若气体的量为 2 mol，试求系统的温度。

【思路探索】 等温可逆过程 $W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ 结合理想气体状态方程求 V_1

【解题过程】 (1) 由题意可知，理想气体等温可逆膨胀，则

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -pV_1\ln\frac{V_2}{V_1},$$

$V_2 = 10V_1, p = 202.65\ \text{kPa}, W = -41.85\ \text{kJ}$

则代入可得：$-41.85\ \text{kJ} = -202.65\ \text{kPa}\times V_1\cdot\ln 10$，则 $V_1 = 8.97\times 10^{-2}\ \text{m}^3$

(2) 根据理想气体的状态方程 $pV = nRT$，则 $n = \frac{pV}{RT}$

$$所以\ T_2 = \frac{202.65\times 10^3\ \text{Pa}\times 8.97\times 10^{-2}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 1\ \text{mol}} = 1\ 093.05\ \text{K}$$

所以(1)$V_1 = 8.97\times 10^{-2}\ \text{m}^3$　(2) 体系的温度为 1 093.05 K

8. 在 100 kPa 及 423 K 时，将 1 molNH_3(g) 等温压缩到体积等于 10 dm^3，求最少需做多少功？

(1) 假定是理想气体；

(2) 假定符合 van der Walls 方程式。已知 van der Walls 常数 $a = 0.417\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$，$b = 3.71\times 10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。

【思路探索】 (1) 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$，求出 NH_3 初始体积，然后根据气体等温压缩公式：$W_T = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ 代入求解即得

(2) 根据 van der Walls 方程求出 V,代入公式 $W=\int p\mathrm{d}V$ 求解

【解题过程】 (1) 如果气体是理想气体,由理想气体的状态方程可知 $pV=nRT$

由题意可知,$p_1=101.325\ \text{kPa}$,$T_1=423\ \text{K}$,$n=1\ \text{mol}$

则 $V_1=\dfrac{1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 423\ \text{K}}{101.325\times 10^3\ \text{Pa}}=0.034\ 69\ \text{m}^3$

由等温压缩气体做功,则 $W=-nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

代入可知,

$$W=-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 423\ \text{K}\times\ln\frac{10\times 10^{-3}\ \text{m}^3}{0.034\ 69\ \text{m}^3}=4\ 375\ \text{J}$$

(2) 如果气体服从 van der Walls 状态方程时,有 $(p+\dfrac{a}{V_m{}^2})(V_m-b)=RT$,将题意中各量代入所得

$$(101.325\times 10^3\ \text{Pa}+\frac{0.417\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{V_m^2})(V_m-3.71\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 423\ \text{K}$$

解之得:$V_m=0.346\ 9\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

则最少需做功

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{nRT}{V-nb}-\frac{an^2}{V_2}\right)\mathrm{d}V$$

$$=-nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb}-an^2\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

$$=-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 423\ \text{K}\cdot$$

$$\ln\frac{0.01\ \text{m}^3-1\ \text{mol}\times 3.71\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{1\ \text{mol}\times 0.346\ 9\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}-1\ \text{mol}\times 3.71\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$-0.417\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot(1\ \text{mol})^2\left(\frac{1}{0.01\ \text{m}^3}-\frac{1}{1\ \text{mol}\times 0.346\ 9\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}\right)$$

$$=4\ 345\ \text{J}$$

所以(1)如果是理想气体需做功 4 375 J,如果气体服从 van der Walls 方程,需最少做功 4 345 J。

9. 已知在 373 K 和 100 kPa 压力时,1 kgH_2O(l) 的体积为 1.043 dm^3,1 kgH_2O(g) 的体积为 1677 dm^3,H_2O(l) 的摩尔汽化焓变值 $\Delta_{vap}H_m=40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。当 1 mol$H_2O$(l) 在 373 K 和外压为 100 kPa 时完全蒸发成 H_2O(g),试求:

(1) 蒸发过程中系统对环境所做的功;

(2) 假定液态水的体积可忽略不计,试求蒸发过程中系统对环境所做的功,并计算所得结果的相对误差;

(3) 假定把蒸汽看作理想气体,且略去液态水的体积,求系统所做的功;

(4) 求(1)中变化的 $\Delta_{vap}U_m$ 和 $\Delta_{vap}H_m$;

(5) 解释何故蒸发的焓变大于系统所作的功。

【思路探索】 蒸发过程可以看成恒压下体系对外膨胀的过程,则做功为 $W=$

$-p_{外}\Delta V=-p_{外}(V_g-V_l)$，然后利用热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$ 进行求解。

【解题过程】 (1) 蒸发过程中体系对环境所做的功：$W=-p\Delta V=-p_{外}(V_g-V_l)$

由题意知：

$p=101.325\times10^3\ \text{Pa}, V_g=1677\ \text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}, V_l=1.043\ \text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

则 $W=-101.325\times10^3\ \text{Pa}\times(1\ 677-1.043)\times10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\times18.0\times10^{-3}\ \text{kg}$

$=3.057\ \text{kJ}$

(2) 如果蒸发过程中，液体的体积可忽略不计，

$W=-p\cdot\Delta V=-p\cdot V_g$

$=-101.325\times10^3\ \text{Pa}\times1\ 677\times10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\times18.0\times10^{-3}\ \text{kg}=3.059\ \text{kJ}$

则百分误差：$x=\dfrac{3.059-3.057}{3.057}=0.06\%$

等压过程系统所吸收的热转化为系统的焓变，则

$$Q_2=\Delta H_2=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}\text{d}T=nC_{p,m}(T_2-T_1)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(323-273)\ \text{K}=1\ 039.25\ \text{J}$$

$$\Delta H_2=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,m}\text{d}T=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(323-273)\text{K}=623.55\ \text{J}$$

则等温可逆膨胀再等压加热后系统的 Q、W、ΔU 和 ΔH 分别为：

$Q=Q_1+Q_2=1\ 573.25\ \text{J}+1\ 039.25\ \text{J}=2\ 612.5\ \text{J}$

$W=W_1+W_2=-1\ 573.25\ \text{J}-415.7\ \text{J}=-1\ 988.95\ \text{J}$

$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=0\ \text{J}+623.55\ \text{J}=623.55\ \text{J}$

$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=0\ \text{J}+1\ 039.25\ \text{J}=1\ 039.25\ \text{J}$

(3) 若把水蒸气看成理想气体且忽略液体体积，由理想气体的状态方程 $pV=nRT$

又由气体做功 $W=-p\Delta V=-pV_g=-n\text{R}T$，将题意各量代入可知

$W=-1\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times373\ \text{K}=3.10\ \text{kJ}$

(4) $\Delta_{vap}H_m=\int C_{p,m}\text{d}T=Q_{p,m}=40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{vap}U_m=\frac{Q+W}{n}=40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-3.057\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=37.633\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(5) 因为水在蒸发的过程中吸收的热量一部分用于膨胀自身的体积而对外做功，另一部分则用于克服分子间的相互引力，提高了分子的内能。

10. 1 mol 单原子理想气体，从始态：273 K，200 kPa，到终态 323 K，100 kPa，通过两个途径：

(1) 先等压加热至 323 K，再等温可逆膨胀至 100 kPa；

(2) 先等温可逆膨胀至 100 kPa，再等压加热至 323 K。

请分别计算两个途径的 Q，W，ΔU 和 ΔH，试比较两种结果有何不同，说明为什么。

【解题过程】 (1) 系统的变化途径如下图所示：

1 mol 273 K 200 kPa	$\xrightarrow[(1)]{\text{等压}}$	1 mol 323 K 200 kPa	$\xrightarrow[(2)]{\text{等温}}$	1 mol 323 K 200 kPa

(2) 由题可知，为单原子理想气体，$C_{V,m}=\frac{3}{2}R, C_{p,m}=\frac{5}{2}R$

① 对于等压升温过程

$$W_1=-p_e(V_2-V_1)=-p_e\left(\frac{nRT_2}{p}-\frac{nRT_1}{p}\right)=nR(T_1-T_2)$$

由题意可知，$n=1\ \text{mol}, T_1=273\ \text{K}, T_2=323\ \text{K}$

则 $W_1=1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273\ \text{K}-323\ \text{K})=-415.7\ \text{J}$

$$\Delta H_1=Q_{p_1}=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}\text{d}T=nC_{p,m}(T_2-T_1)=n\cdot\frac{5}{2}R(T_2-T_1)$$

则 $\Delta H_1=1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(323-273)\text{K}=1\ 039.257\ \text{J}$

$$\Delta U_1=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,m}\text{d}T=n\cdot\frac{3}{2}R(T_2-T_1)$$

则 $\Delta U_1=1\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(323-273)\text{K}=623.55\ \text{J}$

等压条件下的焓变等于系统所吸收的热，故 $Q_1=\Delta H_1=1\ 039.25\ \text{J}$

② 对于等温可逆膨胀过程

$$W_2=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 323\ \text{K}\times\frac{100\ \text{kPa}}{200\ \text{kPa}}=-1\ 861.39\ \text{J}$$

因为是等温过程，则 $\Delta U_2=0\ \text{J}\quad \Delta H_2=0\ \text{J}$（$U$ 和 H 都是温度的函数）

根据热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$，

则 $Q_2=\Delta U_2-W_2=0+1\ 861.39\ \text{J}=1\ 861.39\ \text{J}$

则整个过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH 的变化为：

$Q=Q_1+Q_2=1\ 039.25\ \text{J}+1\ 861.39\ \text{J}=2\ 900.64\ \text{J}$

$W=W_1+W_2=-415.7\ \text{J}+(-1\ 861.39\ \text{J})=-2\ 277.09\ \text{J}$

$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=1\ 039.25\ \text{J}+0\ \text{J}=1\ 039.25\ \text{J}$

$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=623.55\ \text{J}+0\ \text{J}=623.55\ \text{J}$

(2) 系统的变化过程如下图所示

1 mol 273 K 200 kPa	$\xrightarrow[①]{\text{等温}}$	1 mol 273 K 100 kPa	$\xrightarrow[②]{\text{等压}}$	1 mol 323 K 100 kPa

① 等温可逆过程

$$W_1=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K}\times\ln\frac{200\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}=-1\ 573.25\ \text{J}$$

因为是等温过程，则 $\Delta U_1 = 0\ \text{J}, \Delta H_1 = 0\ \text{J}$

则由 $\Delta U = Q + W$，可知 $Q_1 = \Delta U_2 - W = 0\ \text{J} + 1\ 573.25\ \text{J} = 1\ 573.25\ \text{J}$

② 等压升温过程

$$W_2 = -p_e(V_2 - V_1) = -p\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right) = -nR(T_2 - T_1)$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(323\ \text{K} - 273\ \text{K}) = -415.7\ \text{J}$$

11. 在 273 K、压力为 5×10^5 Pa 时，N_2(g) 的体积为 2.0 dm^3，在外压为 100 kPa 下等温膨胀，直到 N_2(g) 的压力也等于 100 kPa 为止。求过程中的 W、ΔU、ΔH 和 Q。假定气体是理想气体。

【解题过程】 系统的变化过程为恒定外压下的等温膨胀，而理想气体的热力学能 U 与焓 H 只是温度的函数，故 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$。

根据热力学第一定律 $pV = nRT$，可知终态时 N_2 的体积为：

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = \left(\frac{5\times100\times10^3\times2\times10^{-3}}{100\times10^3}\right)\text{m}^3 = 1\times10^{-2}\ \text{m}^3$$

在恒定的外压下 $p_e = 100$ kPa 下系统所做的做功为

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) = [-100\times10^3\times(1\times10^{-2} - 2\times10^{-3})]\ \text{J} = -800\ \text{J}$$

根据热力学第一定律：$\Delta U = Q + W$

则 $Q = \Delta U - W = 0 - (-800\ \text{J}) = 800\ \text{J}$

所以 $W = -800\ \text{J}, Q = 800\ \text{J}, \Delta U = 0, \Delta H = 0$

12. 0.02 kg 乙醇在其沸点时蒸发为气体。已知蒸发热为 858 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$，蒸气的比容为 0.607 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$。试求过程中的 ΔU、ΔH、Q、W(计算时略去液体的体积)。

【思路探索】 本题考查液体的汽化过程，乙醇在沸点下的蒸发过程可以看作是等温等压可逆过程，然后利用恒压做功 $W = p\Delta V$ 及热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 进行求解。

【解题过程】 乙醇在其沸点时蒸发是等温等压可逆过程，由题意可知，蒸发 0.2 kg 乙醇所需要吸收的热量 $Q_p = 0.02\ \text{kg}\times858\ \text{kJ} \cdot \text{kg}-1 = 17.16\ \text{kJ}$。

等压下系统所吸收的热量全部转化为系统的焓变，即 $\Delta H = Q_p = 17.16\ \text{kJ}$。

等压下系统所做的功为：

$$W = -p_{外}(V_g - V_1) \approx -p_{外}V_g = (-101\ 325\times0.02\times0.607)\ \text{J} = -1.23\ \text{kJ}$$

根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 可知：

$$\Delta U = Q + W = (17.16 - 1.23)\ \text{kJ} = 15.93\ \text{kJ}$$

所以整个过程的 $\Delta U = 15.93\ \text{kJ}, \Delta H = 17.16\ \text{kJ}, W = -1.23\ \text{kJ}, Q = 17.16\ \text{kJ}$。

13. 在 373 K、压力为 100 kPa 时，1.0 g H_2O(l) 经下列不同的过程变为 373 K、100 kPa 的 H_2O(g)，请分别求出各个过程的 ΔU、ΔH、W 和 Q。

(1) 在 373 K、100 kPa 的压力下 H_2O(l) 变为同温、同压的汽；

(2) 先在 373 K、外压为 50 kPa 下变为汽，然后可逆加压成 373 K、100 kPa 的汽；

(3) 把 H_2O(l) 突然放进恒温 373 K 的真空箱中，控制容积使终态为 100 kPa 的汽。已知水的汽化热为 2 259 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$。

【解题过程】 (1) 在 373 K、100 kPa 下液态 H_2O 变成同温、同压的气态，是一个等

压过程。等压下系统所吸收的热量全部转化为系统的焓变，

故 $\Delta H = Q_p = 1\times10^{-3}\ \text{kg}\times 2\ 259\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 2.26\ \text{kJ}$

$W = -p_{外}\Delta V \approx -p_{外}V_g$（忽略液体的体积）

$= -\dfrac{1.0\times10^{-3}\ \text{kg}}{18\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373\ \text{K} = -172\ \text{J}$

$\Delta U = Q + W = 2.26\ \text{kJ} + (-172\ \text{J}) = 2\ 088\ \text{J}$

所以 $\Delta U = 2\ 088\ \text{J}$，$\Delta H = 2.26\ \text{kJ}$，$W = -172\ \text{J}$，$Q = 2.26\ \text{kJ}$。

(2) 系统的整个变化过程如下图所示：

373 K，$H_2O(l)$ 50 kPa	—恒压→	373 K，$H_2O(g)$ 50 kPa	—恒温→	373 K，$H_2O(g)$ 100 kPa

等压过程 $H_2O(l)$ 转变为 $H_2O(g)$ 过程中，气体所吸收的热量转化为系统在此过程的焓变：

则：$\Delta H = Q_p = 1\times10^{-3}\ \text{kg}\times 2\ 259\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 2.26\ \text{kJ}$

$W_1 = -p_{外}\Delta V \approx -p_{外}V_g = -nRT = -172\ \text{J}$

根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W = 2\ 088\ \text{J}$

等温过程：由于热力学能 U 和焓只是温度的函数，

故此过程的 $\Delta H_2 = 0$，$\Delta U_2 = 0$

系统做功为

$$W_2 = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= -\frac{1.0\times10^{-3}\ \text{kg}}{18\times10^{-3}\ \text{kg}}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373\ \text{K}\times\ln\frac{50\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$= 119\ \text{J}$$

$Q_2 = -W_2 = -119\ \text{J}$

所以整个过程的 ΔU，ΔH，W，Q 分别为：

$W = W_1 + W_2 = -53\ \text{J}$

$Q = Q_1 + Q_2 = 2\ 141\ \text{J}$

$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 2\ 088\text{J}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 2.26\times10^3\ \text{J}$

(3) 把 $H_2O(l)$ 放进 373 K 的真空箱中，$p_e = 0$，则 $W = 0$。

由于 U 和 H 都是状态函数，只要系统的最终状态相同，则数值相等，此过程的始终、终态与(1) 相同 $\Delta U = 2\ 088\text{J}$，$\Delta H = 2.26\ \text{kJ}$，$Q = \Delta U = 2\ 088\ \text{J}$。

所以此过程 ΔU，ΔH，W，Q 分别为：

$\Delta U = 2\ 088\ \text{J}$，$\Delta H = 2.26\ \text{kJ}$，$Q = 2\ 088\ \text{J}$，$W = 0$。

14. 1 mol 单原子理想气体，始态为 200 kPa、11.2 dm^3，经 $pT =$ 常数的可逆过程（即过程中 $pT =$ 常数）压缩到终态为 400 kPa，已知 $C_{V,m} = \dfrac{2}{3}R$，试求：(1) 终态的体积和温度；(2) ΔU 和 ΔH；(3) 所做的功。

【思路探索】 将理想气体的状态、方程 $pV = nRT$ 及 ΔU、ΔH 和 W 各自的公式直

接代入数据进行求解。

【解题过程】 (1) 由题意知:初始状态, $V_1 = 11.2\ \text{dm}^3$, $p_1 = 200\ \text{kPa}$

则由理想气体的状态方程可知初始状态的温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{200\times10^3\ \text{Pa}\times0.011\ 2\ \text{m}^3}{1\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 273\ \text{K}$$

又因为 $pT =$ 常数,即 $p_1T_1 = p_2T_2$

$$T_2 = \frac{p_1T_1}{p_2} = \frac{200\times10^3\ \text{Pa}\times273\ \text{K}}{2\times200\times10^3\ \text{Pa}} = 136.5\ \text{K}$$

所以终态的体积

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{1\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times136.5\ \text{K}}{400\times10^3\ \text{Pa}} = 2.8\times10^{-3}\ \text{m}^3$$

所以终态的温度为 136.5 K,终态的体积为 $2.8\times10^{-3}\ \text{m}^3$

(2) 由题意可知气体为单原子理想气体,而单原子理想气体 $C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,\text{m}} = \frac{5}{2}R$。

且对于理想气体的任何过程,都有 $\Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_{V,\text{m}}\text{d}T$ 和 $\Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_{p,\text{m}}\text{d}T$,所以

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\text{m}}\text{d}T = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol}\times\left(\frac{3}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\right)\times(136.5\ \text{K}-273\ \text{K}) = -1\ 702\ \text{J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\text{m}}\text{d}T = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol}\times\left(\frac{5}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\right)\times(136.5\ \text{K}-273\ \text{K}) = 2\ 837\ \text{J}$$

(3) 因为 $pT = C$(常数),与理想气体的状态方程 $pV = nRT$,两式联立,

$V = \frac{nRT^2}{C}$,所以

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{B}\cdot\frac{2nRT}{C}\text{d}T = -2nR(T_2 - T_1)$$

$$= -2\times1\ \text{mol}\times\left(\frac{5}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\right)\times(136.5\ \text{K}-273\ \text{K}) = 2270\ \text{J}$$

15. 在有压力为 100 kPa、温度为 293 K 的理想气体 $3\ \text{dm}^3$,在等压下加热,直到最后温度为 353 K 为止。计算过程中的 W、ΔU、ΔH 和 Q。已知该气体的等压摩尔热容 $C_{p,\text{m}} = (27.28 + 3.26\times10^{-3}\ T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

【思路探索】 本题考察的是查理定律,即一定量的气体、等压条件下温度和体积成正比 $\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_1}{V_1}$,以及理想气体的状态方程 $pV = nRT$。首先利用查理定律和理想气体的状态方程求出气体终态的的体积,然后利用等压过程的特性求出各状态函数。

【解题过程】 在等压条件下,根据查理定律可知 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$,

则终态体积 $V_2 = \frac{V_1T_2}{T_1} = \frac{3\times10^{-3}\ \text{m}^3\times353\ \text{K}}{293\ \text{K}} = 3.6\times10^{-3}\ \text{m}^3$

在此过程中，压强恒定，所以

$W = -p_e(V_2 - V_1)$

$= -100\times10^3\ \text{Pa}\times(3.6\times10^{-3} - 3\times10^{-3})\ \text{m}^3 = -60\ \text{J}$

根据理想气体的状态方程

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{100\times10^3\ \text{Pa}\times3\times10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times293\ \text{K}} = 0.123\ \text{mol}$$

对于等压升温过程，系统所吸收的热量全部转化为系统的焓变，即

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\text{m}}\text{d}T = 0.123\ \text{mol}\int_{293\ \text{K}}^{353\ \text{K}}[(27.28+3.26\times10^{-3}T/\text{K}\cdot\text{mol}^{-1})]\text{d}T$$

$$= 0.125\ \text{mol}\Big[27.28(353\ \text{K}-293\ \text{K})+\frac{1}{2}\times3.26\times10^{-3}\ \text{K}^{-1}$$

$$[(353\ \text{K})^2-(293\ \text{K})^2]\Big]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 209.1\ \text{J}$$

根据热力学第一定律：$\Delta U = Q + W = 209.1\ \text{J} - 60\ \text{J} = 149.1\ \text{J}$

所以此过程的 $\Delta U = 149.1\ \text{J}$，$\Delta H = 209.1\ \text{J}$，$Q = 149.1\ \text{J}$，$W = -60\ \text{J}$

16. 在 1 200 K、100 kPa 压力下，1 mol $CaCO_3(s)$ 完全分解为 $CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$，吸热 180 kJ，计算过程中的 W、ΔU、ΔH 和 Q。设气体为理想气体。

【解题过程】 $CaCO_3(s) \xlongequal{\triangle} CaO(s) + CO_2(g)$ 由化学方程式可知 1 mol $CO_2(s)$ 分解可生成 1 mol $CO_2(g)$，计算过程中忽略 $CaCO_3(s)$，$CaO(s)$ 的体积。

$W = -p_eV_g = -nRT = -1\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times1\,200\ \text{K} = -9\,976.8\ \text{J}$

等压过程系统所吸收的热全部转化为系统的焓变：$Q = 180\times10^3\ \text{J} = \Delta H$

根据热力学第一定律：$\Delta U = Q + W = 180\times10^3\ \text{J} - 9\,976.8\ \text{J} = 170\times10^3\ \text{J}$

所以此过程的

$\Delta U = 170\times10^3\ \text{J}$，$\Delta H = 180\times10^3\ \text{J}$；$Q = 180\times10^3\ \text{J}$，$W = -9\,976.8\ \text{J}$。

17. 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，并证明对于理想气体有 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$。

【证明过程】 (1) 因为 $U = H - pV$，所以在压强恒定的条件下，等式两边对 T 求偏导数可得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

因为理想气体 C_p 仅是温度函数 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

同时，$\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

故 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 成立。

(2) 将 H 写成 T、V 的函数，即 $H = f(T,V)$

则 $\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$

则理想气体的焓只是温度的函数，若 $\mathrm{d}T=0$，则 $\mathrm{d}H=0$，所以上式变为

$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=0$

因为 $\mathrm{d}V\neq 0$，所以 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T=0$

(3) 将 U 写成 T、V 的函数，即 $U=f(T,V)$，$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$

理想气体等温过程 $\Delta U=0,\Delta T=0$，同理 $\mathrm{d}U=0,\mathrm{d}T=0$

由(2) 可知 $\mathrm{d}V\neq 0$ 所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$ 成立。

由于 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

故 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V=0$。

即 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0$

18. 证明：(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$；

(2) $C_p-C_V=-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right]$。

【证明过程】 (1) 因为 $U=H-pV$，在压力恒定的条件下，对 V 求偏导数，

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p-p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$，即得证。

(2) 因为 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\left[\frac{\partial(H-pV)}{\partial T}\right]_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V-V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

所以 $C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ①

将 H 写成 T、p 的函数，即 $H=f(T,p)$

$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ②

将 ② 式代入 ① 可得

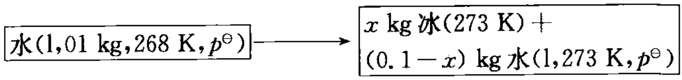
$C_p-C_V=-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right]$

19. 在标准压力下，把一个极小的冰块投入 0.1 kg、268 K 的水中，结果使系统的温度变为 273 K，并有一定数量的水凝结成冰。由于过程进行得很快，可以看做是绝热的。已知冰的熔化热是 333.5 $\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$，在 268 ~ 273 K 之间水的比热容为 4.21 $\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$。(1) 写出系统物态的变化，并求出 ΔH；(2) 求析出冰的质量。

【思路探索】 因为系统是一个，绝热等压过程 $\Delta H=Q=0$，然后通过这一性质判

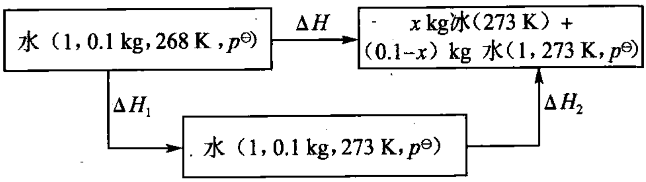
断冰是否完全析出，若是部分析出，则由 $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2$ 求出析出的冰的量。

【解题过程】 (1) 系统的变化过程可由下图表示：



这是一个绝热等压过程，故 $\Delta H=Q_p=0$。

(2) 题设过程可通过下面的途径实现：



首先假设冰全部析出，则有

$$\Delta H_1=\int_{T_1}^{T_2} mC_p\,\mathrm{d}T=mC_p(T_2-T_1)=[0.1\times 4.21\times(273-268)]\ \mathrm{kJ}=2.105\ \mathrm{kJ}$$

所以冰有部分析出。

设有 x kg 冰析出，则 $\quad \Delta H_2=(-333.5x)\ \mathrm{kJ}$

因为 $\quad \Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=0$

即 $\quad 2.105\ \mathrm{kJ}+(-333.5x)\ \mathrm{kJ}=0$

$$x=\frac{2.105\ \mathrm{kg}}{333.5\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}}=6.31\times 10^{-3}\ \mathrm{kg}$$

故析出冰的质量为 6.31×10^{-3} kg

20. 1 mol N_2(g) 在 298 K 和 100 kPa 压力下，经可逆绝热过程压缩到 5 dm³，试计算(设气体为理想气体)：(1)N_2(g) 的最后温度；(2)N_2(g) 的最后压力；(3) 需做多少功。

【思路探索】 可逆绝热过程特点：$Q=0,\Delta S=0,pV^\gamma=$ 常数，$T^\gamma p^{1-\gamma}=$ 常数，$TV^{\gamma-1}=$ 常数，利用理想气体状态方程及可逆绝热过程特点求解。

【解题过程】 (1) 设 N_2 为理想气体，根据理想气体的状态方程求得初始体积为：

$$V_1=\frac{nRT_1}{p_1}=\frac{1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 298\ \mathrm{K}}{100\times 10^3\ \mathrm{Pa}}=0.024\,8\ \mathrm{m^3}$$

双原子理想气体 $\quad \gamma=\dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\dfrac{7R/2}{5R/2}=1.4$

理想气体可逆绝热过程方程式 $\quad T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$

$298\ \mathrm{K}\times(0.024\,8)^{0.4}=T_2(0.005)^{0.4}$

$T_2=565.5$ K

所以 N_2 的最后温度为 565.5 K。

(2) 同理可由 $p_1V_1^\gamma=p_2V_2^\gamma$ 求得 N_2 的最后压力 p_2，

$100\ \mathrm{kPa}\times(0.0248)^{1.4}=p_2(0.005)^{1.4}$

解得 $p_2=941.2$ kPa.

(3) 理想气体绝热可逆过程中的功：

$$W=\frac{p_2V_2-p_1V_2}{\gamma-1}=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$=1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(565.5-298)\ \text{K}$$

$$=5\ 559.99\ \text{J}$$

21. 理想气体经可逆多方过程膨胀，过程方程式为 $pV^n=C$，式中 C、n 均为常数，$n>1$。(1) 若 $n=2$，1 mol 气体从 V_1 膨胀到 V_2，温度由 $T_1=573$ K 到 $T_2=473$ K，求过程的功 W；(2) 如果气体的 $C_{V,m}=20.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，求过程的 Q、ΔU 和 ΔH。

【思路探索】 本题考察的是多方可逆过程，利用理想气体状态方程和多方过程的特点求出各状态参数。

【解题过程】 (1) 过程方程式 $pV^n=C$，$n=2$，$p=\frac{C}{V^2}$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{C}{V^2}\mathrm{d}V=C\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)$$

$$=\frac{p_2V_2^2}{V_2}-\frac{p_1V_1^2}{V_1}=p_2V_2-P_1V_1$$

$$=nRT_2-nRT_1=nR(T_2-T_1)$$

$$=1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(473-573)\ \text{K}=-831.4\ \text{J}$$

(2) 因为是理想气体，所以

$C_{V,m}=20.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，

$C_{p,m}=C_{V,m}+R=(20.9+8.314)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,m}\mathrm{d}T=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$=1\ \text{mol}\times 20.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(473-573)\ \text{K}=-2\ 090\ \text{J}$$

$$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}\mathrm{d}T=nC_{p,m}(T_2-T_1)$$

$$=1\ \text{mol}\times 29.21\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(473-573)\ \text{K}=-2\ 921\ \text{J}$$

根据热力学第一定律

$\Delta U=Q+W$

$Q=\Delta U-W=-2\ 090\ \text{J}-(-831.4\ \text{J})=-1\ 258.6\ \text{J}$

22. 在 298 K 时，有一定量的单原子理想气体($C_{V,m}=1.5$ R)，从始态 2 000 kPa 及 20 dm^2 经下列不同过程膨胀到终态压力为 100 kPa，求各过程的 ΔU、ΔH、Q 及 W。(1) 等温可逆膨胀；(2) 绝热可逆膨胀；(3) 以 $\delta=1.3$ 的多方过程可逆膨胀。试在 $p-V$ 图上画出三种膨胀功的示意图，并比较三种功的大小。

【思路探索】 考查知识点为等温可逆膨胀 $W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$ 或 $nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$，绝热可逆膨胀 $p_1V_1{}^{\gamma}=p_2V_2{}^{\gamma}$ 以及理想气体的状态方程。

【解题过程】 对于单原子理想气体，$C_{V,m}=\frac{3}{2}R$，$C_{p,m}=\frac{5}{2}R$，$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{5}{3}$

初始状态各参数：$p_1=2\ 000$ kPa，$V_1=20\ \text{dm}^3$，$T_1=298$ K

由理想气体的状态方程 $pV=nRT$ 可知，气体的物质的量 n 为：

$$n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{2\ 000\times10^3\ \text{Pa}\times20\times10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}}=16.14\ \text{mol}$$

(1) 等温可逆过程：$\Delta U=0,\Delta H=0$，

此过程系统对外做功为：

$$W=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}\text{（理想气体状态方程 }p_1V_1=p_2V_2\text{）}$$

$$=-16.14\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\times\ln\frac{2\ 000\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$=-119.79\ \text{kJ}$$

由热力学第一定律：$\Delta U=Q+W$

则 $Q=-W=119.79\ \text{kJ}$

所以此过程的 $\Delta U=0,\Delta H=0,Q=119.79\ \text{kJ},W=-119.79\ \text{kJ}$。

(2) 绝热可逆膨胀　$Q=0$

理想气体绝热可逆过程方程式 $p_1{}^{1-\gamma}T_1^{\gamma}=p_2{}^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$

$p_1{}^{\left(1-\frac{5}{3}\right)}T_1{}^{\frac{5}{3}}=p_2{}^{\left(1-\frac{5}{3}\right)}T_2{}^{\frac{5}{3}}$，代入数据得，

$(2\ 000)^{-\frac{2}{3}}(298)^{\frac{5}{3}}=(100)^{-\frac{2}{3}}T_2{}^{\frac{5}{3}}$ 解之得

$T_2=89.91\ \text{K}$

理想气体的绝热过程做功 W 为：

$$W=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)$$

$$=16.14\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(89.91-298)\ \text{K}$$

$$=-41.88\times10^3\ \text{J}$$

根据热力学第一定律 $\Delta U=Q+W=W=-41.88\times10^3\ \text{J}$

$$\Delta H=nC_{p,\text{m}}(T_2-T_1)$$

$$=16.14\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(89.91-298)\ \text{K}$$

$$=-69.81\times10^3\ \text{J}$$

所以此过程的 $\Delta U=-41.88\times103\ \text{J},\Delta H=-69.81\times103\ \text{J}$，

$Q=0,W=-41.88\times10^3\ \text{J}$

(3) 以 $\delta=1.3$ 的多方过程可逆膨胀　$p_1V_1^{\delta}=p_2V_2^{\delta}$

对于理想气体，又有 $V=nRT/p$，代入上式得

$p_1{}^{1-\delta}T_1{}^{\delta}=p_2{}^{1-\delta}T_2{}^{\delta}$ 代入数据可得

$(2\ 000)^{-0.3}(298)^{1.3}=(100)^{-0.3}T_2{}^{1.3}$ 解之得

$T_2=149.27\ K$

$$\Delta U=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)$$

$$=16.14\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(149.27-298)\ \text{K}$$

$$=-29.94\ \text{kJ}$$

$$\Delta H=nC_{p,\text{m}}(T_2-T_1)$$

$$=16.14\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}\times(149.27-298)\ \text{K}$$

$$=-49.89\ \text{kJ}$$

因为多方过程 $pV^{\delta}=C$，所以膨胀功为

$$W=\int_{V_1}^{V_2}-p\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}-\frac{C}{V^{\delta}}\mathrm{d}V$$

$$=-\frac{C}{1-\delta}\left(\frac{1}{V_2^{\delta-1}}-\frac{1}{V_1^{\delta-1}}\right)=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{\delta-1}=\frac{nR(T_2-T_1)}{\delta-1}$$

$$W=\left[\frac{16.14\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{1.3-1}\times(149.27\ \mathrm{K}-298\ \mathrm{K})\right]=-66.53\ \mathrm{kJ}$$

根据热力学第一定律

$\Delta U=Q+W$

$Q=\Delta U-W=-29.94\ \mathrm{kJ}-(-66.53\ \mathrm{kJ})=36.59\ \mathrm{kJ}$，

所以此过程的 $\Delta U=-29.94\ \mathrm{kJ}$，$\Delta H=-49.89\ \mathrm{kJ}$，$Q=36.59\ \mathrm{kJ}$，$W=-66.53\ \mathrm{kJ}$

上述 3 种不同过程的体积功如图 2-3 所示：

始态：$p_1=2\ 000\ \mathrm{kPa}$，$V_1=20\ \mathrm{dm^3}$，$T_1=298\ \mathrm{K}$

终态：$p_2=1\ 000\ \mathrm{kPa}$

① 等温可逆过程，由理想气体状态方程得末态体积为：

$p_1V_1=p_2V_2$ 求出 $V_2=0.4\ \mathrm{m^3}$

② 多方可逆过程：$pV^{1.3}=$ 常数，则末态体积为：

$p_1{V_1}^{1.3}=p_2{V_2}^{1.3}$ 求出 $V_2=0.2\ \mathrm{m^3}$

③ 绝热可逆膨胀 $p_1{V_1}^{\frac{5}{3}}=p_2{V_2}^{\frac{5}{3}}$ 求出 $V_2=0.12\ \mathrm{m^2}$

三种过程所做的功在图上表示为曲线下面的面积，由此可见功的大小与计算值相同，即 $W_{等温}>W_{多方}>W_{绝热}$。

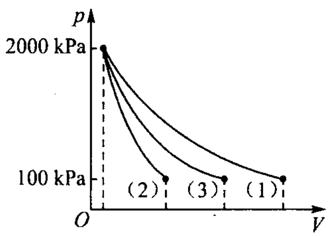


图 2-3

23. 1 mol 单原子理想气体从始态 298 K，200 kPa，经下列途径使体积加倍，试计算每种途径的终态压力及各过程的 Q，W 及 ΔU 的值，画出 $p-V$ 示意图，并把 ΔU 和 W 的值按大小次序排列。

(1) 等温可逆膨胀；

(2) 绝热可逆膨胀；

(3) 沿着 $p/\mathrm{Pa}=1.0\times10^4V_m/(\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}})+b$ 的途径可逆变化。

【思路探索】 利用热力学第一定律、理想气体的状态方程和各过程的特点：

等温可逆膨胀 $W=\int p\mathrm{d}V=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$；

绝热可逆膨胀 $Q=0$，$W=\Delta U=-\int nC_{V,m}\mathrm{d}T=-nC_{V,m}(T_2-T_1)$ 即可求解。

【解题过程】 由题意可知，气体在初始状态下的 $p_1=202.65\ \text{kPa}, T_1=298\ \text{K}$，$n=1\ \text{mol}$，根据理想气体的状态方程，则初始状态的体积为：$V_1=\dfrac{nRT_1}{p_1}=12.39\ \text{dm}^3$

终态体积 $V_2=24.78\ \text{m}^3$

(1) 等温可逆过程：$\Delta U_1=0$

$$W=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\ln\frac{2V}{V}$$
$$=-1\,717.32\ \text{J}$$

根据热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$，则 $Q=-W=1\,717.32\ \text{J}$

所以此过程的 $\Delta U=0, Q=1\,717.32\ \text{J}, W=-1\,717.32\ \text{J}$

(2) 绝热可逆膨胀 $Q=0$

单原子理想气体　$\gamma=\dfrac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}}=\dfrac{5R/2}{3R/2}=\dfrac{5}{3}$

$p_1V_1^\gamma=p_2V_2^\gamma$，故 $p_2=p_1\left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^\gamma=200\times10^3\ \text{Pa}\left(\dfrac{V}{2V}\right)^{\frac{5}{3}}=63.00\times10^3\ \text{Pa}$

$$T_2=\frac{p_2V_2}{nR}=\frac{p_2\times 2V_1}{nR}=\frac{p_2\times 2\times\dfrac{nRT_1}{p_1}}{nR}=187.7\ K$$

$$\Delta U=W=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,\text{m}}\text{d}T=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)$$
$$=1\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(187.7-298)\text{K}$$
$$=-1\,375.55\ \text{J}$$

所以此过程的 $\Delta U=-1\,375.55\ \text{J}, Q=0, W=-1\,375.55\ \text{J}$

(3) 沿着 $p/\text{Pa}=1.0\times10^4V_\text{m}/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})+b$ 的途径可逆变化

将始态压力、体积代入 $p/\text{Pa}=1.0\times10^4V_\text{m}/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})+b$，得

$$200\,000=1.0\times10^4\times12.39+b$$

解得　$b=76\,100$

则终态压力：

$p_2=1\times10^4\times V_2+b=1\times10^4\times24.78+76\,100=323\,900\ \text{Pa}$

终态温度：

$$T_2=\frac{p_2V_2}{nR}=\frac{323\,900\ \text{Pa}\times24.78\times10^{-3}}{1\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}=965.4\ \text{K}$$

此过程系统对环境所做的功：

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\text{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}(1.0\times10^4V_\text{m}+b)\text{d}V$$
$$=-\left[\frac{1}{2}\times1.0\times10^4\times(V_2^2-V_1^2)+76\,100\times(V_2-V_1)\right]$$
$$=-3\,245.56\ \text{J}$$

此过程热力学能的变化：

$\Delta U=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)$

$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (965.4 - 298)\text{K}$

$= 8\,323.15\ \text{J}$

根据热力学第一定律，则 $\Delta U = Q + W$，则 $Q = \Delta U - W = 11.57 \times 10^3\ \text{J}$

系统始态压力为 200 kPa，体积为 V_1，三种过程终态体积均为 $2V_1$，终态压力分别是 100 kPa（等温可逆膨胀）、63.0 kPa（绝热可逆膨胀）和 323.9 kPa（沿 $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$ 可逆变化）。在 $p-V$ 图上画出三个过程体积功如下图 2-4 所示，三条曲线下面的面积分别是其所做的体积功，由图可知，$W_3 > W_1 > W_2$ p 随 T 变大而变大 $p_3 > p_1 > p_2$ 热力学能变化 $\Delta U_3 > \Delta U_1 > \Delta U_2$。

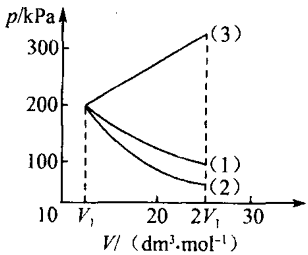


图 2-4

24. 某一热机的低温热源的温度为 313 K，若高温热源分别为：

(1)373 K（在大气压力下水的沸点）；(2)538 K（在压力为 5.0×10^6 Pa 下水的沸点）。试分别计算该热机的理论转换系数。

【解题过程】 热机效率：$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$

(1) 热机效率 $\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{373\ \text{K} - 313\ \text{K}}{373\ \text{K}} = 16.08\%$

(2) 热机效率 $\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{538\ \text{K} - 313\ \text{K}}{538\ \text{K}} = 41.82\%$

25. 某电冰箱内的温度为 273 K，室温为 298 K，今欲使 1 kg 273 K 的水变成冰，最少需做功多少？已知 273 K 时冰的熔化热为 $335\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$。

【解题过程】 将冰箱看做理想的致冷机，冷冻系数 $\beta = \frac{Q'_1}{-W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

$\beta = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273\ \text{K}}{298\ \text{K} - 273\ \text{K}} = 10.92$

由题意知：系统从低温热源（1 kg 273 K 的水）吸取热量

$Q_1' = 335\ \text{kJ}$

则最少需对系统做功为：　$W = \frac{Q_1'}{\beta} = \frac{335\ \text{kJ}}{10.92} = 30.68\ \text{kJ}$

26. 有如下反应，设都在 298 K 和大气压力下进行，请比较各个反应的 ΔU 与 ΔH 的大小，并说明这差别主要是什么因素造成的。

(1)$C_{12}H_{22}O_{11}$（蔗糖）完全燃烧；

(2)$C_{10}H_8$（萘，s）完全氧化为苯二甲酸 $C_6H_4(COOH_2)$(s)；

(3) 乙醇的完全燃烧；

(4) $PbS(s)$ 完全氧化为 $PbO(s)$ 和 $SO_2(s)$。

【解题过程】 反应在条件为 298 K，100×10^3 Pa 压力下进行

$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r U_m(T) + \Delta nRT$

(1) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12O_2(g) \xlongequal{燃烧} 12CO_2(g) + 11H_2O(l)$

$\Delta n = 12 - 12 = 0 \qquad \Delta H = \Delta U$

(2) $4C_{10}H_8(s) + 10.5O_2(g) \xlongequal{完全氧化} 5C_6H_4(COOH)_2(s) + H_2O(l)$

$\Delta n = 0 - 10.5 = -10.5, \Delta H < \Delta U$

(3) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \xlongequal{完全燃烧} 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$

$\Delta n = 2 - 3 = -1, \Delta H < \Delta U$

(4) $PbS(s) + 1.5O_2(g) \xlongequal{完全氧化} PbO(s) + SO_2(g)$

$\Delta n = 1 - 1.5 = -0.5, \Delta H < \Delta U$

这些差别的主要因素在于反应前后气体的物质的量差 $\Delta n = n_{反应后} - n_{反应前}$

当 $\Delta n < 0$ 时，$\Delta H < \Delta U$

当 $\Delta n > 0$ 时，$\Delta H > \Delta U$

当 $\Delta n = 0$ 时，$\Delta H = \Delta U$

27. 0.500 g 正庚烷放在弹式量热计中，燃烧后温度升高 2.94 K，若量热计本身及其附件的热容量为 $8.177\ kJ\cdot K^{-1}$，计算 298 K 时正庚烷的摩尔燃烧焓（量热计的平均温度为 298 K）。

【思路探索】 本题为典型的弹式热量计法测定燃烧焓的问题，利用能量守恒定律及其热容的定义求解，当等容态到等压态，应加上一项 $\sum_B \nu_B RT$。

【解题过程】 正庚烷的燃烧反应为 $C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) \xlongequal{} 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$

0.500 g 正庚烷燃烧后放出的热量为：

$\Delta U = Q_V = -8.177\ kJ\cdot K^{-1} \times 298\ K = -24.04\ kJ$

1 mol 正庚烷燃烧后放出的等容热效应为：

$$\Delta U_m = \frac{\Delta U}{n} = \frac{-24.04\ kJ}{\dfrac{0.5\times10^{-3}\ kg}{100.2\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}} = -4\ 817.6\ kJ\cdot mol^{-1}$$

正庚烷摩尔燃烧焓

$\Delta_c H_m(C_7H_{16}, 298\ K, p^\ominus) = \Delta_c U_m + \Delta nRT$

$= -4\ 817.6\ kJ\cdot mol^{-1} + (7-11)\times 8.314\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times10^{-3}\times298\ K$

$= -4\ 827.5\ kJ\cdot mol^{-1}$.

28. 根据下列反应在 298.15 K 时的焓变值，计算 $AgCl(s)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(AgCl, s, 298.15\ K)$。

(1) $Ag_2O(s) + 2HCl(g) \xlongequal{} 2AgCl(s) + H_2O(l)$,

$\Delta_r H_{m,1}^\ominus(298.15\ K) = -324.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2) $2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{} Ag_2O(s)$,

$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}(298.15\ K) = -30.57\ kJ \cdot mol^{-1}$

(3) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g)$,

$\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}(298.15\ K) = -92.31\ kJ \cdot mol^{-1}$

(4) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$,

$\Delta_r H_{m,4}^{\ominus}(298.15\ K) = -285.84\ kJ \cdot mol^{-1}$

【解题思路】 不管化学反应是一步完成，还是多步完成，该反应的热效应是相同的，即反应热只和起始状态和终了状态有关；关键是由已知的几个反应式通过求代数和得到。

【解题过程】 由上述四个反应组合

$(1) \times \frac{1}{2} + (2) \times \frac{1}{2} + (3) - (4) \times \frac{1}{2}$

即可得到 AgCl(s) 的生成反应

$$Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = AgCl(s)$$

所以由赫斯定理可知：

$\Delta_f H_m^{\ominus}(AgCl, s, 298.15\ K) = \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} + \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,2}^{\ominus} + \Delta_r H_{m,3}^{\ominus} - \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,4}^{\ominus}$

$= \left[\frac{1}{2} \times (-324.9) + \frac{1}{2} \times (-30.57) + (-92.31) - \frac{1}{2}(-285.84)\right] kJ \cdot mol^{-1}$

$= -127.13\ kJ \cdot mol^{-1}$

29. 在 298.15 K 及 100 kPa 压力时，设环丙烷、石墨及氢的燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}(298.15\ K)$ 分别为 $-2\ 092\ kJ \cdot mol^{-1}$、$-393.8\ kJ \cdot mol^{-1}$ 及 $-285.84\ kJ \cdot mol^{-1}$。若已知丙烯 $C_3H_6(g)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus} = 20.50\ kJ \cdot mol^{-1}$，试求：(1) 环丙烷的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ K)$；(2) 环丙烷异构化为丙烯的摩尔反应焓变值 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)$。

【解题思路】 列出反应式，根据赫斯定理求解

【解题过程】 (1) 环丙烷的生成反应为 $3C(石墨) + 3H_2(g) = C_3H_6(g)$

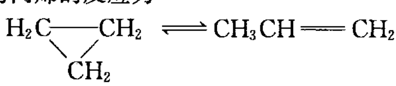
$\Delta_r H_m^{\ominus}(C_3H_6, 298.15\ K) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B)$

$= -[\Delta_c H_m^{\ominus}(C_3H_6(g), 298.15\ K) - 3\Delta_c H_m^{\ominus}(C(s), 298.15\ K) - 3\Delta_c H_m^{\ominus}(H_2(g), 298.15\ K)]$

$= -[-2\ 092 - 3 \times (-393.8) - 3 \times (-285.84)] kJ \cdot mol^{-1}$

$= 53.08\ kJ \cdot mol^{-1}$

(2) 环丙烷异构化为丙烯的反应为



$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(C_3CH = CH_2, 298.15\ K) - \Delta_f H_m^{\ominus}(C_3H_6, 298.15\ K)$

$= (20.50 - 53.08)\ kJ \cdot mol^{-1} = -32.58\ kJ \cdot mol^{-1}$

30. 根据以下数据，计算乙酸乙酯的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_3COOC_2H_5, l,$

298.15 K)

$CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l) \longrightarrow CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)=-9.20\ kJ\cdot mol^{-1}$

乙酸和乙醇的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15\ K)$ 分别为：$-874.54\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-1\ 366\ kJ\cdot mol^{-1}$，$CO_2(g)$，$H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓分别为：$-393.51\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$。

【解题过程】 由题意可知，生成乙酸乙酯的化学反应式为

$CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l) \longrightarrow CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$

则乙酸乙酯的标准摩尔燃烧焓为：

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)=\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOH,l)+\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$

$-\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)-\Delta_c H_m^\ominus(H_2O,l)$

$=-874.54\ kJ\cdot mol^{-1}-1\ 366\ kJ\cdot mol^{-1}+0+9.20\ kJ\cdot mol^{-1}$

$=-2\ 231.34\ kJ\cdot mol^{-1}$

乙酸乙酯的燃烧反应如下：

$CH_3COOC_2H_5(l)+5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g)+4H_2O(l)$

乙酸乙醋的标准摩尔燃烧焓等于其燃烧反应的反应焓，

即 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)=\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)$，所以

$\Delta_f H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,1)$

$=4\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g)+4\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,1)-5\Delta_f H_m^\ominus(O_2,g)-\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,1)$

$=4\times(-393.52)\ kJ\cdot mol^{-1}+4\times(-285.83)\ kJ\cdot mol^{-1}-0-(-2\ 231.34)\ kJ\cdot mol^{-1}$

$=-486.02\ kJ\cdot mol^{-1}$

所以乙酸乙酯的标准摩尔生成焓变为 $\Delta_f H_m^\ominus=486.02\ kJ\cdot mol^{-1}$。

31. 请计算 298 K 和标准压力下，如下反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)$，这个数值的 1/4 称为 C—H 键的“键焓”(平均值)

$$C(g)+4H(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

已知：石墨升华为碳原子的焓变估计为

$\Delta_{sub} H_m^\ominus=711.1\ kJ\cdot mol^{-1}$；$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$ 的标准解离焓变 $431.7\ kJ\cdot mol^{-1}$；

$CH_4(g)$ 的标准摩尔生成焓

$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K)=-74.78\ kJ\cdot mol^{-1}$。

【思路探索】鲍林假定一个分子的总键焓等于各个单键键焓之和，这些键焓只由键的类型决定，且 $\Delta_r H_m(298.15\ K)=\sum_B$ 反应物 $-\sum_B$ 生成物。

【解题过程】 由题意可知，在各反应中：

(1)C(石墨) $\longrightarrow$ C(原子)　　$\Delta_r H_{m,1}^\ominus=711.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2)$H_2(g) \longrightarrow 2H$　　$\Delta_r H_{m,2}^\ominus=431.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3)$C(s)+2H_2 \longrightarrow CH_4(g)$　　$\Delta_r H_{m,3}^\ominus=-74.78\ kJ\cdot mol^{-1}$

由式(3)−(1)−2(2) 可得

$\Delta_r H_m(298.15\ K)=\Delta_r H_{m,3}^\ominus-\Delta_r H_{m,1}^\ominus-2\times\Delta_r H_{m,2}^\ominus$

$=-74.78\ kJ\cdot mol^{-1}-711.1\ kJ\cdot mol^{-1}-2\times431.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

$=-1\ 649.28\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

由题目中键焓的定义可知：

则 C—H 键的“键焓”为

$-1\ 649.28\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}/4=-412.32\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

32. 反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$，在 298 K 和标准压力下的摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K})=-285.84\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。试计算该反应在 800 K 时进行的摩尔反应焓变。已知 $H_2O(l)$ 在 373 K 和标准压力下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m^\ominus(373\ \mathrm{K})=40.65\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

$C_{p,m}(H_2,g)=29.07\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}+(8.36\times10^{-4}\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}})T$

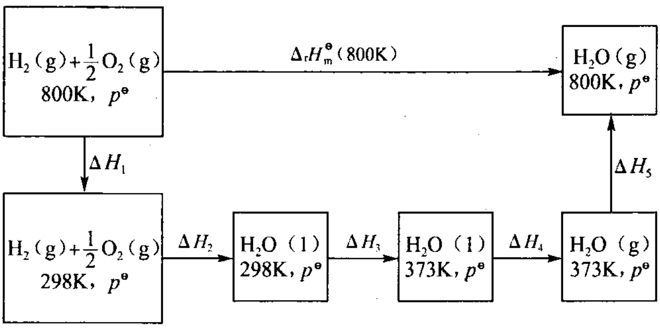
$C_{p,m}(O_2,g)=36.16\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}+(8.45\times10^{-4}\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}})T$

$C_{p,m}(H_2,g)=30.00\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}+(10.7\times10^{-3}\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}})T$

$C_{p,m}(H_2,l)=75.26\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

【思路探索】 设计几个步骤并利用基尔霍尔定理求解，而步骤的设计要使温度和化学反应单独变化以便能分别计算，并注意相变点。

【解题过程】 由题意经过分析，本题的反应过程可设计如下的反应途径：



由基尔霍尔定理，

将 $H_2(g)$、$O_2(g)$、$H_2O(g)$ 的热容写成表达式 $C_{p,m}=a+bT$，则

$$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}\mathrm{d}T=\int_{T_1}^{T_2}(a+bT)\mathrm{d}T=a(T_2-T_1)+\frac{1}{2}b(T_2^2-T_1^2)$$

$$\Delta_r H_{m,1}=\int_{T_1}^{T_2}\left[C_{p,m}(H_2)+\frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)\right]\mathrm{d}T$$

$$=[(29.07\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}+0.5\times36.16\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})\times(298\ \mathrm{K}-800\ \mathrm{K})]$$

$$+\frac{1}{2}\times(8.36+0.5\times8.45)\times10^{-4}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}}\times[(298\ \mathrm{K})^2-(800\ \mathrm{K})^2)]$$

$$=-24.02\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_{m,2}=-285.84\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_{m,3}=\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(H_2O(l))\mathrm{d}T=75.26\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times(373-298)\ \mathrm{K}$$

$$=5\ 644.4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_{m,4}=40.65\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_{m,5} = \int_{T_3}^{T_1} C_{p,m}(H_2O,g)dT$$

$$= 30.00 \times (800 - 373) + \frac{1}{2} \times 10.7 \times 10^{-3}(800^2 - 373^2)$$

$$= 15\ 531.7\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_{m,1} + \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_{m,3} + \Delta_r H_{m,4} + \Delta_r H_{m,5}$$

代入数据，$\Delta_r H_m = -247.4 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1}$。

33. 某高压容器中含有未知气体，可能是氮气或氩气，今在 298 K 时，取出一些样品，从 5 dm^3 绝热可逆膨胀到 6 dm^3，温度降低了 21 K，试判断出容器中是何种气体？设振动的贡献可忽略不计。

【思路探索】 对于理想气体，单原子分子：$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$，$C_{p,m} = \frac{5}{2}R$；对于双原子分子：$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$，$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$。$N_2(g)$ 为双原子气体分子，Ar(g) 为单原子气体分子，题意可知本系统的变化过程为绝热过程，则有 $TV^{\gamma-1} =$ 常数，由 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ 可求得 γ，因此来确定瓶中的气体是 $N_2(g)$ 还是 Ar(g)。

【解题过程】 由题意可知，忽略振动对 C_V 的贡献，对于单原子理想气体，

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R,\ C_{p,m} = \frac{5}{2}R,\ \gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 1.67$$

对于双原子气体，$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$，$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$，$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 1.4$

并且此过程为绝热可逆过程，则 $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1},\ V_1 = 5\ dm^3,\ V_2 = 6\ dm^3,\ T_1 = 298\ K,\ T_2 = 298\ K - 21\ K,$$

$$\left(\frac{6}{5}\right)^{\gamma-1} = \frac{298\ K}{(298-21)\ K}，则\ \gamma = 1.4$$

因此气体为双原子分子，则容器中的气体为 $N_2(g)$。

34. 将 H_2O 看作刚体非线性分子，用经典理论来估计其气体的 $C_{p,m}(H_2O,g)$ 值。

(1) 在温度不太高时，忽略振动自由度项的贡献；

(2) 在温度很高时，将所有的振动贡献都考虑进去。

【解题过程】 (1)H_2O 是三原子非线性分子，在常温时（不考虑振动自由度），有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度，每个自由度对能量的贡献为$\frac{1}{2}RT$，所以

$$U_m = \frac{1}{2}RT \times 6 \times L = 3RT \qquad C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = 3R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 4R$$

(2) 在温度高时，还要考虑所有的振动项，即 3×3－(3＋3)＝3 个振动自由度，每个振动自由度有两个平方项，对能量的贡献为 RT，所以

$$U_m\left(\frac{1}{2}RT \times 6 + RT \times 3\right) \times L = 6RT \qquad C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = 6R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7R$$

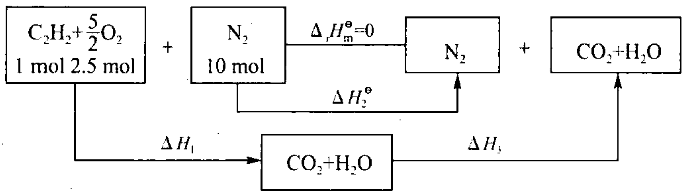
35. 在环境温度为 298 K、压力为 100 kPa 的条件下，用乙炔与压缩空气混合，燃烧后用来切割金属，试粗略计算这种火焰可能达到的最高温度，设空气中氧的含量为 20%。已知 298 K 时的热力学数据如下：

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$C_{p,m}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$CO_2(g)$	−393.51	37.1
$H_2O(g)$	−241.82	33.58
$C_2H_2(g)$	226.7	43.93
$N_2(g)$	0	29.12

【解题过程】 乙炔完全燃烧的化学方程式为：$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g) = H_2O(g)+2CO_2(g)$

取 1 mol $C_2H_2(g)$ 为标准，按理论量乙炔完全燃烧，空气中 $n_{O_2}:n_{N_2}=1:4$

设计如图所示途径来计算系统所能达到的最高温度：



等压绝热过程 $\Delta H=0$

$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_2=0$

$\Delta H_1=\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$

$=1\ mol\times(2\times(-393.51)+(-241.82)-226.7)\ kJ\cdot mol^{-1}$

$=-1\ 255.54\ kJ$

$\Delta H_2+\Delta H_3=[10\ mol\cdot C_{p,m}N_2+2\ mol\cdot C_{p,m}CO_2+1\ mol\cdot C_{p,m}H_2](T-298)K$

$=398.98\ J\cdot K^{-1}\times(T-298)\ K-\Delta H_1$

$=\Delta H_2+\Delta H_3$

$1\ 255.54\times10^3=398.98\times(T-298)$

$T=3\ 444.87\ K$

解之得，这种火焰可能达到的最高温度为 3 444.87 K。

复习题参考答案

1. 判断下列说法是否正确。

(1) 状态给定后，状态函数就有一定的值，反之亦然。

(2) 状态函数改变后，状态一定改变。

(3) 状态改变后，状态函数一定都改变。

(4) 因为 $\Delta U = Q_V$，$\Delta H = Q_p$，所以 Q_V，Q_p 是特定条件下的状态函数。

(5) 恒温过程一定是可逆过程。

(6) 汽缺内有一定量的理想气体，反抗一定外压做绝热膨胀，则 $\Delta H = Q_p = 0$。

(7) 根据热力学第一定律，因为能量不能无中生有，所以一个系统若要对外做功，必须从外界吸收热量。

(8) 系统从状态Ⅰ变化到状态Ⅱ，若 $\Delta T = 0$，则 $Q = 0$，无热量交换。

(9) 在等压下，机械搅拌绝热容器中的液体，使其温度上升，则 $\Delta H = Q_p = 0$。

(10) 理想气体绝热变化过程中，$W = \Delta U$，即 $W_R = \Delta U = C_V\Delta T$，$W_{IR} = \Delta U = C_V\Delta T$，所以 $W_R = W_{IR}$。

(11) 有一个封闭系统，当始态和终态确定后：

(a) 若经历一个绝热过程，则功有定值；

(b) 若经历一个等容过程，则 Q 有定值(设不作非膨胀功)；

(c) 若经历一个等温过程，则热力学能有定值；

(d) 若经历一个多方过程，则热和功的代数和有定值。

(12) 某一化学反应在烧杯中进行，放热 Q_1，焓变为 ΔH_1，若安排成可逆电池，使始态和终态都相同，这时放热 Q_2，焓变为 ΔH_2，则 $\Delta H_1 = \Delta H_2$。

答：(1) 对　(2) 对

(3) 错。理由：如果状态给定后，所有的状态函数就都有一个确定的值，当其中某一个或者几个状态函数发生变化时，状态一定发生改变；反之，当状态改变，状态函数中也一定有一个或者几个状态函数发生变化，但是不一定全部的状态函数都发生变化。

(4) 错。热力学能 U 和焓 H 是状态函数，它们的改变取决于系统的起始和最终的状态，与途径无关。功和热是决定状态发生变化的方法，与途径有关。在特定条件下，认为 Q_V 和 Q_p 是状态函数是不充分的。

(5) 对。恒温过程是系统与环境的温度时时相等且恒定，是一个热平衡过程。当系统的各个性质不随时间改变，则系统处于热力学平衡状态。满足可逆过程的要求，即保持连续平衡状态的过程。

(6) 错。等外压与等压不是同一个概念，不能混为一谈；绝热膨胀过程，$Q = 0$，而并非 $Q_p = 0$，焓是状态函数，在绝热膨胀过程压力由 p_1 至 p_2，T_1 至 T_2($p_2 < p_1$，$T_2 < T_1$) 其 $\Delta H < 0$。

(7) 错。热力学第一定律说明热力学能(U)、热(Q) 和功(W) 可以互相转化，又表达了转化时它们之间的定量关系，所以它又是一个能量守恒定律。因此可知，系统热力学能的变化是 $\Delta U = Q + W$，所以功的转化形式不仅有热，也可通过热力学能进行转化。

(8) 错。热(Q) 不是状态函数，它的变化值与具体的变化途径有关，当 $\Delta T = 0$ 时，只说明初始和终态的温度相同，但不能说明整个过程的变化情况，故 Q 不一定为零。

(9) 错。$\Delta H = Q_p$ 是在没有其他功的条件下才成立的等式。题意中提及机械搅拌使液体升温，存在机械功，即 $\delta W_f \neq 0$。所以，上面等式 $\Delta H = Q_p$ 不成立。

(10) 错。由同一状态 Ⅰ 出发，经过绝热可逆过程达到的状态 Ⅱ 和经过绝热不可逆过程达到的状态 Ⅱ，两状态的温度一定不相同，故 $\Delta T_{R} \neq \Delta T_{IR}$，所以 $W_{R} \neq W_{IR}$。

(11)(a) 对。绝热过程，$W = \dfrac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1} = C_V(T_2 - T_1)$。

(b) 对。等容过程中(不作非膨胀功)$Q_V = \Delta U$。

(c) 错。等温过程，$\Delta U = 0$。

(d) 对。多方可逆过程 $Q + W = \int C_V \mathrm{d}T$。

(12) 对。Q是非状态函数，由于经过的途径不同，则Q值将会不同，焓(H)是状态函数，只要始终态相同，不考虑所经过的过程，则两焓变值 ΔH_1 和 ΔH_2 相等。

2. 回答下列问题。

(1) 在盛水槽中放置一个盛水的封闭试管，加热盛水槽中之水，使其达到沸点。试问试管中的水是否会沸腾，为什么?

(2) 夏天将室内电冰箱的门打开，接通电源并紧闭门窗(设墙壁、门窗均不传热)，能否使室内温度降低，为什么?

(3) 可逆热机的效率最高，在其他条件都相同的前提下，用可逆热机去牵引火车，能否使火车的速度加快，为什么?

(4) Zn 与稀硫酸作用，(a) 在敞口的容器中进行；(b) 在密闭的容器中进行。哪一种情况放热较多，为什么?

(5) 在一铝制筒中装有压缩空气，温度与环境平衡。突然打开筒盖，使气体冲出，当压力一外界相等时，立即盖上筒盖，过一会儿，筒中气体的压力有何变化?

(6) 在 N_2 和 H_2 的物质的量之比为 1∶3 的反应条件下合成氨，实验测得在温度 T_1 和 T_2 时放出的热量分别为 $Q_p(T_1)$ 和 $Q_p(T_2)$，用 Kichhoff 定律验证时，与下述公式的计算结果不符，试解释原因，$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \mathrm{d}T$。

(7) 从同一始态 A 出发，经历三种不同途径到达不同的终态：(1) 经等温可逆过程从 $A \rightarrow B$；(2) 经绝热可逆过程从 $A \rightarrow C$；(3) 经绝热不可逆过程从 $A \rightarrow D$，试问：

(a) 若使终态的体积相同，D 点应位于 BC 虚线的什么位置，为什么?

(b) 若使终态的压力相同，D 点应位于 BC 虚线的什么位置，为什么，参见图 2-5。

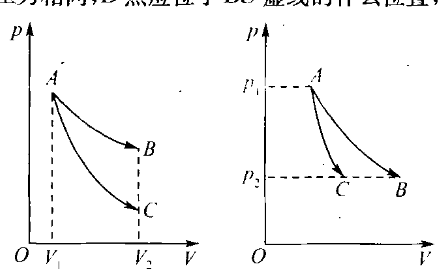


图 2-5

(8) 在一个玻璃瓶中发生如下反应：

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl(g)$$

反应前后 T,p,V 均未发生变化，设所有的气体都可看作是理想气体，因为理想气体的热力学能仅是温度的函数，$U = U(T)$，所以该反应的 $\Delta U = 0$。这个结论对不对?为什么?

答：(1) 不会沸腾。由于水槽中的水与水的沸点相同，不满足只有环境的温度高于液体的沸点，液体才能沸腾的条件。所以试管中的水不会沸腾。

(2) 不能。由于墙壁、门窗不传热，则可把整个屋子看作是一个绝热等容的系统，又因为 $\Delta U = Q_V + W$，而可绝热过程，$Q_V = 0$，整个过程电冰箱做电功，即环境对系统做功 $W > 0$，所以 $\Delta U > 0$，温度升高。

(3) 不能。热机效率 $\eta = \dfrac{-W}{Q_h}$ 是指从高温热源所吸收的热量转换成对环境所做的功。但是同时可逆热机循环一周是一个缓慢的过程，所需时间是无限的。又由 $p = W/t = F \cdot v$ 可推出 v 将无限的小，因此用可逆热机牵引火车的做法是不实际的，不能增加火车的速度。

(4) 在密闭的容器中进行的反应放热较多。

由于在热化学中，$Q_p = Q_V + \Delta n(RT)$ 而在这个反应中 $Zn(s) + H_2SO_4(s) = ZnSO_4(s) + H_2(g)$，$\Delta n = 1$，且该反应为放热反应 Q_p、Q_V 的值均为负数，$|Q_V| > |Q_p|$。

(5) 筒内的压力变化过程：当压缩空气气体冲出，对于绝热可逆过程有 $p^{1-\gamma}T^{\gamma}$ = 常数，当气体的压力与外界相等时，筒中温度降低。立即盖上筒盖，过一会儿，系统与环境的温度完全相等，温度升高，由理想气体状态方程 $pV = nRT$，则压力也升高，即大于环境中的标准大气压。

(6) $\Delta_r H_m = \dfrac{\Delta_r H}{\Delta \xi}$，$\Delta_r H_m$ 实际上是指按所给反应式，进行 $\Delta\xi$ 为 1 mol 反应时的焓变，实验中测得的数值是反应达到平衡时放出的热量，此时 $\Delta\xi < 1$ mol，因此经过计算使用基尔霍夫定律计算的结果与实验不符。

(7) 结果如图 2-6。

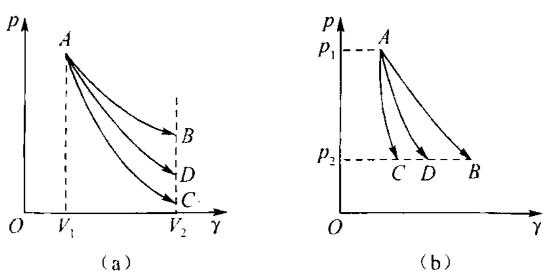


图 2-6

由各种过程的膨胀功计算，我们可知绝热可逆膨胀的功最大，绝热过程中，$W = C_V(T_2 - T_1)$，由于是膨胀过程，所以 $W < 0$。

又因 $|W_R| > |W_{IR}|$，所以 $T_{2IR} > T_{2R}$。根据理想气体状态方程 $pV = nRT$，当 V_2 相同时 $p_{2IR} > p_{2R}$。当 p_2 相同时，$V_{2IR} > V_{2R}$。

绝热膨胀在实际过程中是一个降温过程，与等温可逆相比，$T_{2IR} < T_{2等}$，同理，当 V_2 相同时，$p_{2等} > p_{2IR}$；当 p_2 相同时，$V_{2等} > V_{2IR}$。

(8) 错。根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$，由于反应前后的 T 未变，$Q = 0$，$\Delta U = W$，虽然整个反应中 V 未变，但此化学反应由于光照而引发，以光照的形式对反应做功，所以 $\Delta U \neq 0$。

3. 可逆过程有哪些基本特征？请识别下列过程中哪些是可逆过程。

(1) 摩擦生热；

(2) 室温和大气压力(101.3 kPa) 下，水蒸发为同温、同压的气；

(3) 373 K 和大气压(101.3 kPa) 下，水蒸发为同温、同压的气；

(4) 用干电池使灯泡发光；

(5) 用对消法测可逆电池的电动势；

(6) $N_2(g)$，$O_2(g)$ 在等温、等压条件下混合；

(7) 恒温下将 1 mol 水倾入大量溶液中，溶液浓度未变；

(8) 水在冰点时变成同温、同压的冰。

答：可逆过程基本特征：

① 过程中的每一步都可向相反的方向进行，而且，系统复原后在环境中并不引起其他变化。

② 经过无限慢的膨胀与压缩。

③ 在可逆膨胀中系统做的功最大，在系统复原可逆压缩过程中对环境做的功最小。

(3)、(5) 和(8) 的过程为可逆过程，其余均不是。

4. 试将如下的两个不可逆过程设计成可逆过程：

(1) 在 298 K，101.3 kPa 压力下，水蒸发为同温、同压的气；

(2) 在 268 K，101.3 kPa 压力下，水凝结为同温、同压的冰。

答：(1) H_2O(l，298 K，101.3 kPa) ⟶ H_2O(g，298 K，101.3 kPa)

↓ 等压可逆升温　　　　　　↑ 等压可逆降温

H_2O(l，373 K，101.3 kPa) —等温等压可逆蒸发→ H_2O(g，373 K，101.3 kPa)

(2) H_2O(l，268 K，101.3 kPa) ⟶ H_2O(s，268 K，101.3 kPa)

↓ 等压可逆升温　　　　　　↑ 等压可逆降温

H_2O(l，273 K，101.3 kPa) —等温等压可逆凝结→ H_2O(s，273 K，101.3 kPa)

5. 判断下列各过程中的Q,W,ΔU和可能知道的ΔH值,用>0、<0或$=0$表示。

(1) 如图2-7所示,当电池放电后,选择不同的对象为研究系统。

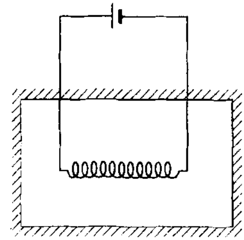


图 2-7

① 以水和电阻丝为系统;

② 以水为系统;

③ 以电阻丝为系统;

④ 以电池和电阻丝为系统;

⑤ 以水、电池和电阻丝为系统;

(2)van der Walls 气体等温自由膨胀;

(3) 密闭非绝热容器中盛有锌粒和盐酸,容器上部有可移动的活塞;

(4)$C_6H_6(s,101.3\ kPa,T_f) \longrightarrow C_6H_6(l,101.3\ kPa,T_f)$;

(5) 恒容绝热容器中发生如下反应

$H_2(g)+Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

(6) 恒容非绝热容器中,发生与(5)相同的反应,反应前后温度相同;

(7) 在大量的水中,有一个含有$H_2(g)$,$O_2(g)$的气泡,通一电火花使其化合变为水,以$H_2(g)$,$O_2(g)$混合气为系统,忽略电火花能量;

(8) 理想气体 Joule -Thomson 的节流过程。

答:(1)①$W>0$,将水和电阻丝作为一整体分析$Q=0$,$\Delta U=Q+W>0$。

② 以水为系统,对外不做功,$W=0$,系统吸热$Q>0$,故$\Delta U=W+Q>0$。

③ 以电阻丝为系统,电阻丝的状态未发生改变,所以$\Delta U=0$。系统放热$Q<0$,由$\Delta U=Q+W$,所以$W>0$。

④ 以电池电阻丝为系统,对外不做功,$W=0$。系统为放热反应,$Q<0$,$\Delta U=Q+W<0$。

⑤ 以电池水和电阻丝为系统,该系统为孤立系统,$\Delta U=0$,$Q=0$,$W=0$。

(2) 外压为零的膨胀过程为自由膨胀,$W=0$。

膨胀后体积增加,温度升高,是吸热反应,$Q>0$。所以可知,$\Delta U=Q+W>0$。

(3) 由于$Zn+2HCl \xlongequal{} ZnCl_2+H_2\uparrow$反应后体积增加,活塞移动,对外做功,$W<0$,此反应为放热反应,所以$Q<0$,同理,$\Delta U=Q+W<0$。

(4) 由固体变为液体,在凝固点和等压条件下,吸热。$Q=Q_p=\Delta H>0$,$W=-\Delta(pV)=-p(V_l-V_s)<0$,$\Delta U=Q+W>0$。

(5) 恒容绝热的容器中发生反应,$Q=Q_V=0$,$W=0$且$\Delta U=Q+W$故$\Delta U=0$;因为该反应为放热反应,反应后温度升高,由理想气体状态方程可知$p=\dfrac{nRT}{V}$,V不变,p随T增加而增加,又因$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=V(\Delta p)>0$。

(6) 恒容容器内$W=0$;由于是非绝热容器,该反应为放热反应,故$Q=Q_V<0$;同理$\Delta U<0$。$\Delta H=\Delta U<0$(由于系统最终能恢复原状态,$\Delta(pV)=0$)。

(7)$2H_2+O_2 \xlongequal{} 2H_2O$,$W=-p(V_2-V_1)$反应后气体体积减少(以$H_2$、$O_2$为系统)所以$W>0$。该反应为吸热反应,$Q<0$热力学能减少,$\Delta U<0$。

(8) 节流过程的特点是:① 绝热过程 ② 前后焓值相等。故$Q=\Delta H=0$。

又因为理想气体节流前后温度未发生变化，$\Delta U = 0$；同理由 $\Delta U = Q + W$，可知 $W = 0$。

6. 请列举4个不同类型的等焓过程。

答：几种不同类型的等焓过程：自由膨胀；等温可逆膨胀；等温可逆压缩；Joule-Thomson 节流过程。

7. 在下列关系式中，请指出哪几个是准确的，哪几个是不准确的，并简单说明理由。

(1) $\Delta_c H_m^\ominus$(石墨,s) $= \Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g)$，

(2) $\Delta_c H_m^\ominus(H_2,g) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$，

(3) $\Delta_c H_m^\ominus(N_2,g) = \Delta_f H_m^\ominus(2NO_2,g)$，

(4) $\Delta_c H_m^\ominus(SO_2,g) = 0$，

(5) $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) + \Delta_{vap} H_m^\ominus(H_2O,l)$，

(6) $\Delta_c H_m^\ominus(O_2,g) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)$

答：根据标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧的定义可知二者均指生成1 mol纯物质的焓变。由此可知(1)和(2)正确；(3)错误。

(4) 由于 $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \Longrightarrow SO_3$，$SO_2$ 在 O_2 中可以完全燃烧生成 SO_3，所以 $\Delta_c H_m^\ominus(SO_2,g) \neq 0$。

(5) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H_m^\ominus(373\ K) = \Delta_{vap} H_m^\ominus(H_2O,l) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)$ 结果正确。

(6) 根据定义 $\Delta_c H_m^\ominus(H_2,g) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$ 等式成立，所以题中表示结果错误。

8. $C_{p,m}$ 是否恒大于 $C_{V,m}$？有一个化学反应，所有的气体都可以作为理想气体处理，若反应的 $\Delta C_{p,m} > 0$，则反应的 $\Delta C_{V,m}$ 也一定大于零吗？

【证明过程】 $C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$= \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

对于理想气体，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$，$C_p - C_V = nR \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$

可知 $C_{p,m}$ 永远大于 $C_{V,m}$，当 $C_{p,m} > 0$ 时，则 $C_{V,m}$ 也一定大于零。

第3章 热力学第二定律

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 热力学第二定律
  - 热力学第二定律
    - 第二定律的各种表述的等效性
    - 卡诺定理、热机效率
    - 熵:物理意义及其应用
    - 克劳修斯不等式
    - 总熵变及其应用
  - 平衡与自发的判据——自由能
    - 平衡条件与科衡判据
    - 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能物理意义及其应用
    - 温度、压力对 S、A、G 的影响
  - 热力学函数的计算及其基本方程
    - 熵变
      - 可逆与不可逆过程
        - 理想气体状态变化
        - 理想气体混合过程
        - 相变过程
        - 化学变化
        - 热传导
      - 隔离体系:ΔS总 $= \Delta S$体系 $+ \Delta S$环境
    - 自由能变化
      - 可逆与不可逆过程
        - 理想气体状态
        - 理想气体混合
        - 相变过程
        - 化学变化
        - 热传导
      - 化学变化
    - 热力学基本方程
      - $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$
      - $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - V\mathrm{d}p$
      - $\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$
      - $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$
    - 麦克斯韦关系式

【本章内容小结】

1. 热机效率

$$\eta = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$$

式中 Q_1 和 Q_2 分别为工作物质在循环过程中从高温热源 T_1 吸收的热量和向低温热源 T_2 放出的热。W 为在循环过程中热机中的工作物质对环境所作的功。此式适用于在任意两个不同温度的热源之间一切可逆循环过程。

2. 卡诺定理

(1) 卡诺定理的内容：

所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

(2) 卡诺定理的推论：

所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆热机，其热机效率都相等，即与热机的工作物质无关。

(3)Carnot 定理的意义：

① 引入了一个不等号 $\eta_I \leqslant \eta_R$，原则上解决了化学反应的方向问题；

② 原则上解决了热机效率的极限值问题。

(4) 卡诺定理的重要结论

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \begin{cases} = 0, \text{可逆循环} \\ < 0, \text{不可逆循环} \end{cases}$$

任意可逆循环的热温熵之和为零，不可逆循环的热温熵之和必小于零。

3. 熵

(1) 定义式：$dS = \delta Q_r/T$

(2) 特点：

① 熵是系统的状态函数，是容量性质。

② 可以用 Clausius 不等式来判别过程的可逆性

③ 在绝热过程中，若过程是可逆的，则系统的熵不变。若过程是不可逆的，则系统的熵增加。绝热不可逆过程向熵增加的方向进行，当达到平衡时，熵达到最大值。

④ 在任何一个隔离系统中，若进行了不可逆过程，系统的熵就要增大，一切能自发进行的过程都引起熵的增大。

4. 克劳修斯不等式

$$dS \begin{cases} = \delta Q/T, \text{可逆} \\ > \delta Q/T, \text{不可逆} \end{cases}$$

5. 熵增加原理

在绝热条件下，趋向于平衡的过程使系统的熵增加，或者说在绝热条件下，不可能发生熵减少的过程。

6. 熵判据

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \begin{cases} > 0, \text{不可逆} \\ = 0, \text{可逆} \end{cases}$$

式中 iso，sys 和 amb 分别代表隔离系统、系统和环境。在隔离系统中，不可逆过程

即自发过程。可逆，即系统内部及系统与环境之间皆处于平衡态。在隔离系统中，一切自发进行的过程，都是向熵增大的方向进行，此式只适用于隔离系统。

7. 环境的熵变

$$\Delta S_{amb} = Q_{amb}/T_{amb} = -Q_{sys}/T_{amb}$$

8. 熵变计算的主要公式

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} = \int_1^2 \frac{dH - V dp}{T}$$

对于封闭系统，一切 $\delta W = 0$ 的可逆过程的 ΔS 计算式，皆可由上式导出

(1) $\Delta S = nC_{V,m}\ln(T_2/T_1) + nR\ln(V_2/V_1)$

$\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) + nR\ln(p_1/p_2)$

$\Delta S = nC_{V,m}\ln(p_2/p_1) + nC_{p,m}\ln(V_2/V_1)$

上式只适用于封闭系统、理想气体、$C_{V,m}$ 为常数，只有 pVT 变化的一切过程。

(2) $\Delta S_T = nR\ln(V_2/V_1) = nR\ln(p_1/p_2)$

此式使用于 n 一定、理想气体、恒温过程或始末态温度相等的过程。

(3) $\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_2/T_1)$

此式使用于 n 一定、$C_{p,m}$ 为常数、任意物质的恒压过程或始末态压力相等的过程。

9. 相变过程的熵变

$$\Delta_\alpha^\beta S = \Delta_\alpha^\beta H/T$$

此式使用于物质的量 n 一定，在 α 和 β 两相平衡时衡 T, p 下的可逆相变化。

10. 热力学第三定律

在 0 K 时，任何完整晶体（只有一种排列方式）的熵等于零

$\lim\limits_{T\to 0} S_m^*$（完美晶体）$= 0$

或者 S_m^*（完美晶体，0 K）$= 0$

上式中符号 * 代表纯物质。上述两式只适用于完美晶体。

11. 标准摩尔反应熵

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B V_B S_m^\ominus(B)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \int_1^2 (\Delta_r C_{p,m}/T)dT$$

上式中 $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$，适用于在标准状态下，反应进度为 1 mol 时，任一化学反应在任一温度下，标准摩尔反应熵的计算。

12. 亥姆霍兹(Helmholtz)函数的定义

$$A = U - TS$$

Helmholtz 自由能(Helmholtz free energy)，是状态函数，具有容量性质。

$$-\delta W \leqslant -dA$$

在等温过程中，封闭系统对外所作的功等于或小于系统 Helmholtz 自由能的减少值。等号适用于 n 一定的恒温恒容可逆过程。

13. 亥姆霍兹函数判据

如果系统在等温、等容且不作其他功的条件下

$$\Delta A_{T,V}\begin{cases}=0,\text{平衡}\\<0,\text{自发}\end{cases}$$

等号表示可逆过程，小于号表示是一个自发的不可逆过程，即自发变化总是朝着Helmholtz自由能减少的方向进行，这就是Helmholtz自由能判据（只有在恒温恒容，且不做非体积功的条件下，才可用ΔA作为过程的判据。）

14. 吉布斯函数的定义

$$G=H-TS$$

Gibbs自由能（Gibbs free energy），是状态函数，具有容量性质。

则$-\delta W_f\leqslant -dG$

系统所作的非膨胀功小于Gibbs自由能的减少值，只有在等温、等压、可逆过程中，封闭系统对外所作的最大非膨胀功等于系统Gibbs自由能的减少值。

15. 吉布斯函数判据

$$\Delta G_{T,p}\begin{cases}=0,\text{平衡}\\<0,\text{自发}\end{cases}$$

等号表示可逆过程，小于号表示是一个自发的不可逆过程。即自发变化总是朝着Gibbs自由能减少的方向进行，这就是Gibbs自由能判据，系统不可能自动发生$dG>0$的变化。（只有在恒温恒压，且不做非体积功的条件下，才可用ΔG作为过程的判据。）

16. 一些基本过程ΔS、ΔG、ΔH的计算

基本过程	ΔS	ΔG	ΔA
理想气体，等温可逆过程	$nR\ln\frac{V_2}{V_1}$	$nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$	$\Delta A_T=W_R$ $=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$
任意物质，等压过程	$\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT$	$\Delta H-\Delta(TS)$，$\int_{T_1}^{T_2}-S(T)dT$	$\Delta U-\Delta(TS)$
任意物质，等容过程	$\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{T}dT$	$\Delta H-\Delta(TS)$	$\Delta U-\Delta(TS)$，$\int_{T_1}^{T_2}-S(T)dT$

17. 在等温、等压、可逆电池反应中

$$\Delta_r G=W_{f,\max}=-nEF$$

式中n为电池反应中电子的物质的量，E为可逆电池的电动势，F为Faraday常数。

18. 热力学基本方程式

$$dU=TdS-pdV$$
$$dH=TdS+Vdp$$
$$dA=-SdT-pdV$$
$$dG=-SdT+Vdp$$

热力学基本方程适用于封闭的热力学平衡系统所进行的一切可逆过程。说的更详细些，它们不仅适用于一定量的单相纯物质，或组成恒定的多组分系统发生单纯 p,V,T 变化的过程。也可适用于相平衡或化学平衡的系统，由一平衡状态变为另一平衡态的过程。

19. **克拉佩龙方程**

$$dp/dT = \Delta_\alpha^\beta H_m/(T\Delta_\alpha^\beta V_m)$$

此方程适用于纯物质的 α 相和 β 相的两相平衡。

20. **克劳修斯 — 克拉佩龙方程**

$$d\ln(p/[p]) = (\Delta_{vap}H/RT^2)dT$$

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{vap}H_m/R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

此式适用于气-液(或气-固)两相平衡；气体可视为理想气体；$V_m^*(l)$ 与 $V_m^*(g)$ 相比可忽略不计，在 $T_1 - T_2$ 的温度范围内摩尔蒸发焓可视为常数。

对于气-固平衡，上式 $\Delta_{vap}H_m$ 则应改为固体的摩尔升华焓。

21. $\ln(T_2/T_1) = (\Delta_{fus}V_m/\Delta_{fus}H_m)(p_2 - p_1)$

式中 fus 代表固态物质的熔化。和 $\Delta_{fus}V_m$ 和 $\Delta_{fus}H_m$ 为常数的固-液两相平衡才可用此式计算外压对熔点的 T 的影响。

22. **麦克斯韦关系式**

$$(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$$

$$-(\partial T/\partial V)_S = (\partial p/\partial S)_V$$

$$(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$$

$$-(\partial V/\partial T)_p = (\partial S/\partial p)_T$$

适用条件同热力学基本方程。

经典例题解析

例 1 一坚固的绝热箱内(如图 3-1 所示)中间有一隔板，左边放入 1 mol、200 kPa、320 K 的 $N_2(g)$，$C_{V,m}(N_2) = \frac{5}{2}R$；右边放入 1 mol、100 kPa、360 K 的 Ar(g)，$C_{V,m}(A_r) = \frac{3}{2}R$。求抽去隔板后的终态温度、压力及过程的 ΔS。

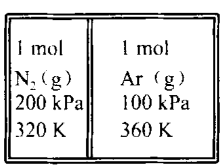


图 3-1

【思路探索】 由理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 求出绝热箱内左右两边气体的体积，以绝热箱为系统，恒温过程 $\Delta U = 0$，根据 ΔU 的计算公式，求出系统末态温度，ΔS

的求解直接套用公式。

【解题过程】 $V_{左}=\dfrac{n(N_2)RT_1(N_2)}{p_1(N_2)}=\dfrac{1\times 8.314\times 320}{200\times 10^3}\ m^3=13.30\times 10^{-3}\ m^3$

$$V_{右}=\frac{n(Ar)RT_1(Ar)}{p_1(Ar)}=\frac{1\times 8.314\times 360}{200\times 10^3}\ m^3=29.93\times 10^{-3}\ m^3$$

$$V=V_{左}+V_{右}=43.23\times 10^3\ m^3$$

混合过程 $Q=0, W=0$，所以 $\Delta U=0$

$\Delta U=n(N_2)C_{V,m}(N_2)[T_2-T_1(N_2)]+n(Ar_2)C_{V,m}(Ar)[T_2-T_1(Ar)]=0$

代入数据可得

$$1\times\frac{5}{2}R(T_2-320\ K)+1\times\frac{3}{2}R(T_2-360\ K)=0$$

解之得 $T_2=335\ K$

$$p_2=\frac{nRT_2}{V}=\frac{2\times 8.314\times 335}{43.23\times 10^{-3}}\ Pa=128.85\times 10^3\ Pa=128.85\ kPa$$

该过程为不同种气体混合：$\Delta S=\Delta S(N_2)+\Delta S(Ar)$

$$\Delta S(N_2)=n(N_2)C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1(N_2)}+n(N_2)R\ln\frac{V}{V_{左}}$$

$$=\left(1\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \ln\frac{335}{320}+1\times 8.314\ \ln\frac{43.23\times 10^{-3}}{13.30\times 10^{-3}}\right)J\cdot K^{-1}$$

$$=10.75\ J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S(Ar)=n(Ar)C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1(Ar)}+n(Ar)R\ln\frac{V}{V_{右}}$$

$$=\left[1\times\frac{3}{2}\times 8.314\ \ln\frac{335}{360}+1\times 8.314\ \ln\frac{43.23\times 10^{-3}}{29.93\times 10^{-3}}\right]J\cdot K^{-1}$$

$$=2.16\ J\cdot K^{-1}$$

$\Delta S=\Delta S(Ar)+\Delta S(N_2)=12.91\ J\cdot K^{-1}$

例 2 4 mol 某理想气体，其 $C_{V,m}=2.5R$，由 600 kPa、531.43 K 的始态，先恒容加热到 708.57 K，再绝热可逆膨胀到 500 kPa 的终态。试求此过程终态的温度，过程的 Q、ΔH 与 ΔS。

【思路探索】 理想气体的状态方程与各个状态的参数，然后利用公式直接求解。

【解题过程】 $n=4$ mol，理想气体，$C_{V,m}=2.5R$，则 $C_{p,m}=2.5R+R=3.5R$

$p_1=600$ kPa $T_1=531.43$ K	$\xrightarrow[\text{加热}]{dV=0}$	$T_2=708.57$ K $P_2=?$	$\xrightarrow[\text{膨胀}]{\text{绝热可逆}}$	$P_3=500$ kPa $T_3=?$

$p_2=p_1T_2/T_1=600\ kPa\times 708.57\ K/531.43\ K=800.0\ kPa$

$$T_3=T_2\left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{R/C_{p,m}}=708.57\ K\left(\frac{500}{800}\right)^{1/3.5}=619.53\ K$$

整个过程：

$Q=\Delta U_1=nC_{V,m}(T_2-T_1)$

$=[4\times 2.5\times 8.314(708.57-531.43)]J$

$=14.727\ kJ$

$$\Delta H = nC_{p,\mathrm{m}}(T_3 - T_1)$$
$$= [4 \times 3.5 \times 8.314(619.53 - 531.43)]\mathrm{J}$$
$$= 10.254\ \mathrm{kJ}$$
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_1 = nC_{V,\mathrm{m}}\ln(T_2/T_1)$$
$$= [4 \times 2.5 \times 8.314\ln(708.57/531.43)]\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$
$$= 23.917\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

例 3 设某气体其状态方程式为 $pV = RT + \alpha p$（式中 α 是常数）。求等温可逆膨胀过程中 W,Q 和 ΔH 的表示式。

【思路探索】 将题意所给公式 $pV = RT + \alpha p$ 进行变形，把 U 写成 T 和 V 的函数，即 $U = U(T,V)$，把 H 写成 T 和 p 的函数，即 $H = H(T,p)$，求两函数的偏微分，然后根据等温可逆过程 W,Q 和 ΔH 的计算公式代入求解。

【解题过程】 因为 $$p(V - \alpha) = RT$$
$$p = \frac{RT}{V - \alpha}$$
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-\alpha}\mathrm{d}V = -RT\ln\frac{V_2 - \alpha}{V_1 - \alpha}$$

将 U 写成 T,V 的函数，即 $$U = U(T,V)$$
$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left(\frac{R}{V-\alpha}\right) - \frac{RT}{V-\alpha} = 0$$

故 $$\Delta U = 0$$
$$Q = -W = RT\ln\frac{V_2 - \alpha}{V_1 - \alpha}$$
$$H = H(T,p)$$

设 $$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

又因为 $$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = T\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = T\left(-\frac{R}{p}\right) + \left(\frac{RT}{p} + \alpha\right) = \alpha$$
$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_2} \alpha\mathrm{d}p = \alpha(p_2 - p_1)$$

例 4 利用维利方程
$$pV_\mathrm{m} = RT + bp \quad (b = 2.67 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$$

(1) 当 1 mol H_2 在 298 K、$10 \times p^\ominus$ 下，反抗恒外压 $p^\ominus$ 等温膨胀，求所做的功。

(2) 如果 H_2 为理想气体，经历上述过程所做的功是多少？试与(1) 比较，并解释原因。

(3) 计算过程(1) 的 ΔU,ΔH,ΔS,ΔG,ΔA。

(4) 求该气体的 $C_p - C_V$ 的值。

(5) 该气体在焦耳 - 汤姆实验中温度如何变化？

【思路探索】(1) 直接由题意所给关系式求出 V 的表达式，根据膨胀功的公式求解。

(2) 直接根据理想气体的状态方程 $pV = nRT$ 求解。

(3) 套用等温过程 $\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta G,\Delta A$ 的公式进行求解。

(4) 根据 $C_p - C_V = \left[p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 进行求解。

(5) 直接根据焦－汤系数的定义式进行判断。

【解题过程】(1)
$$W_1 = p_{外}\,\Delta V = p_2\left[\frac{n(RT_2+bp_2)}{p_2}-\frac{n(RT_1+bp_1)}{p_1}\right]$$
$$= \frac{9}{10}nRT = \frac{9}{10}\times 1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(298\ \text{K})$$
$$= 2230\text{J}$$

(2)
$$W_2 = p_{外}\,\Delta V = p_2\left(\frac{nRT}{p_2}-\frac{nRT}{p_1}\right) = nRT\left(1-\frac{p_2}{p_1}\right)$$
$$= \frac{9}{10}nRT = 2\ 230\ \text{J}$$

计算结果得：$W_1 = W_2$，二者相等。这是由于 $W = p_{外}\,\Delta V$，将维利方程 $pV_m = RT + bp$ 改写成 $p(V_m - b) = RT$，式中只有体积校正项，没有压力校正项，在 ΔV 算中，校正项可以消去，其结果与理想气体的 ΔV 完全相同，所以等外压过程的膨胀功完全相同。

(3)
$$\text{d}U = T\text{d}S - p\text{d}V$$

因是等温过程
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

根据麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m-b}\right)\right]_V - p$$
$$T\frac{R}{V_m-b} - p = p - p = 0$$
$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + p_2V_2 - p_1V_1$$
$$= n(RT+bp_2) - n(RT+bp_1) = nb(p_2-p_1)$$
$$= (1\ \text{mol})\times(2.67\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})\times(10-1)\times(101\ 325\ \text{Pa})$$
$$= -24.34\ \text{J}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT+nbp}{p}\right)\right]_p = -\frac{nR}{p}$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2}\frac{nR}{p}\text{d}p = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 1\times 8.314\times\ln\frac{10}{1}$$
$$= 19.14\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-24.34\ \text{J}) - (298\ \text{K})\times(19.14\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$= -5728\ \text{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - (298\ \text{K})\times(19.14\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) = -5\ 704\ \text{J}$$

$$(4) C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (p+0)\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right)\right]_p$$

$$= p\frac{nR}{p} = nR = (1\ \text{mol}) \times (8.314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 8.314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(5) \mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = -\frac{[\partial(U+pV)/\partial p]_T}{C_p}$$

$$= -\frac{(\partial U/\partial p)_T + [\partial(nRT + nbp)/\partial p]_T}{C_p}$$

$$= -\frac{0 + nb}{C_p} < 0,$$

所以温度升高。

例5 在一绝热容器中有1 kg、25 ℃的水和0.5 kg、−10 ℃的冰，求系统达到平衡态后过程的 ΔS。已知 101.325 kPa 下冰的熔点为 0 ℃，比熔化热 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3\ \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$，水和冰的定压比热容分别为 $C_{p_0}(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 4.184\ \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $C_p(\text{H}_2\text{O},\text{s}) = 2.000\ \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

【思路探索】 由题意所给信息，将 25 ℃ 1 kg 的水降到 0 ℃所放出的热量，以及 0.5 kg、−10 ℃的冰升温到 0 ℃进行计算，可知道系统平衡后是一冰水混合物，然后根据 ΔS 的计算公式进行计算。

【解题过程】 这是一个恒压绝热过程。

1 kg 25 ℃的水降温到 0 ℃，放出的热量为

$Q(\text{水}) = m(\text{水})C_p(\text{水})(25\ ℃ - 0\ ℃) = (1\,000 \times 4.184 \times 25)\text{J} = 104.6\ \text{kJ}$

−10 ℃的冰升温到 0 ℃，吸收的热量为

$Q(\text{冰}) = m(\text{冰})C_p(\text{冰})[0\ ℃ - (-10\ ℃)] = (500 \times 2.000 \times 10)\ \text{J} = 10.00\ \text{kJ}$

若冰全部融化所需热量

$Q_{\text{fus}}(\text{冰}) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h = (500 \times 333.3)\text{J} = 166.65\ \text{kJ}$

因为 $Q(\text{冰}) < Q(\text{水}) < Q(\text{冰}) + Q_{\text{fus}}(\text{冰})$，即1 kg 50 ℃的水降温到 0 ℃，放出的热量足以使 0.5 kg、−10 ℃的冰升温到 0 ℃，但不可能将 0.5 kg 冰全部融化。所以终态时是冰水混合物，终态温度 $T = 0\ ℃(273.15\ \text{K})$。

设有 x g 冰融化，则

$m(\text{水})C_p(\text{水})(25\ ℃ - 0\ ℃) = m(\text{冰})C_p(\text{冰})[0\ ℃ - (-10\ ℃)] + x\Delta_{\text{fus}}h$

代入数据可得 $(1\,000 \times 4.184 \times 25)\ \text{J} = (500 \times 2.000 \times 10)\ \text{J} + (x \times 333.3\ \text{J} \cdot \text{g}^{-1})$

解之得 $x = 283.83$ g

$$\Delta S = \Delta S(\text{水,降温}) + \Delta S(\text{冰,升温}) + \Delta S(\text{冰,融化})$$

$$= m(\text{水})C_p(\text{水})\ln\frac{T}{T(\text{水})} + m(\text{冰})C_p(\text{冰})\ln\frac{T}{T(\text{冰})} + \frac{x\Delta_{\text{fus}}h}{T_f(\text{冰})}$$

$$= \left(1\,000 \times 4.184 \times \ln\frac{273.15}{298.15} + 500 \times 2.000 \times \ln\frac{273.15}{263.15} + \frac{283.83 \times 333.3}{273.15}\right)\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 17.21\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例6 1 mol H_2 与过量 50% 的空气混合物的始态为 25 ℃、101.325 kPa，若该

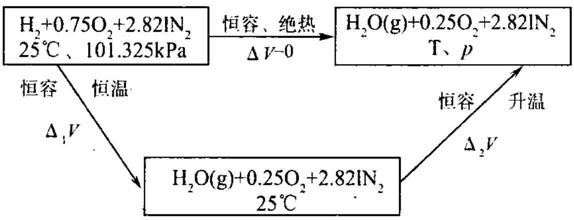
混合气体于恒容容器中发生爆炸，设所有气体均可按理想气体处理，试估算气体所能达到的最高爆炸温度与压力。已知 25 ℃ 时 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) = -241.82\ kJ \cdot mol^{-1}$，$C_{V,m}(H_2O,g) = 37.66\ J \cdot mol^{-1}$，$C_{V,m}(O_2,g) = C_{V,m}(N_2,g) = 25.10\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

【思路探索】 将爆炸反应过程设计成恒容、恒温以及恒容升温两个途径来完成。分别计算两个途径的 ΔU_1 和 ΔU_2，根据恒容绝热过程 $\Delta U = Q = 0$，计算出温度；根据反应前后气体物质的量的变化，结合理想气体的状态方程进行求解。

【解题过程】 设爆炸过程为绝热过程，恒容爆炸过程反应 $\Delta U = Q = 0$ 爆炸前空气 O_2 的量为：$\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)$ mol = 0.75 mol

爆炸后空气 O_2 的量为：(0.75 − 0.5) mol = 0.25 mol

N_2 的量为：$\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)\frac{79}{21}$ mol = 2.821 mol



$\Delta_1 H_m^{\ominus}(298\ K) = \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) = -241.82\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta U_1 = 1\ mol \times \Delta_f U_m(298\ K) = 1\ mol \times (\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K) - \Delta n \times RT)$

$\quad = 1 \times [-241.82 \times 10^3 - (-0.5 \times 8.314 \times 298)]J = -240.58 \times 10^3\ J$

$\Delta U_2 = 1\ mol \times [C_{V,m}(H_2O,g) + 0.25C_{V,m}(O_2,g) + 2.821C_{V,m}(N_2,g)](-298\ K)$

$\quad = 1 \times (37.66 + 0.25 \times 25.10 + 2.821 \times 25.10)(T - 298)J$

$\quad = 114.75(T - 298)J$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

所以：
$$-240.58 \times 10^3 + 114.75(T - 298) = 0$$
$$T = 2\ 395\ K = 2\ 122\ ℃$$

设爆炸所能达到的最高压力为 p

$\sum n_B(产物) = (1 + 0.25 + 2.821)mol = 4.071\ mol$

$\sum n_B(反应物) = (1 + 0.75 + 2.821)mol = 4.571\ mol$

$$\begin{cases} p_1 V = \sum n_B(反应物) \times RT_1 \\ pV = \sum n_B(产物) \times RT \end{cases}$$

$$T_1 = 298\ K, p_1 = 101.325\ kPa$$

$$p = \frac{\sum n_B(产物) \times T}{\sum n_B(反应物) \times T_1} p_1 = \left(\frac{4.071 \times 2\ 395}{4.571 \times 298} \times 101.325\right)\ kPa = 725.3\ kPa$$

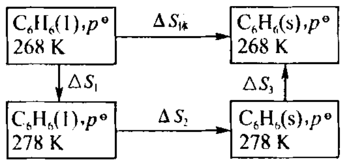
例 7 试求标准压力下，268 K 的过冷液体苯变为固体苯的 ΔS，判断此凝固过程是

否可能发生。已知苯的正常凝固点为 278 K，在凝固点时熔化热 $\Delta_{fus}H_m^{\ominus}=9\ 940\ J\cdot mol^{-1}$，液体苯和固体苯的 $C_{p,m}(l)=127\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}(s)=123\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

【思路探索】 将过冷液体苯变为固体苯的过程设计成三个途径来完成。

(1) 液体苯的升温过程；(2) 苯的恒温相变过程由液相转化为固相；(3) 固体苯的降温过程，结合熵变的计算公式每个过程的熵变，最后求和得出体系的熵变，再计算环境的熵变，由熵值符合判断此凝固过程能否发生。

【解题过程】



为了方便起见，取 1 mol C_6H_6 作为体系，则

$$\Delta S_{体}=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$$

$$=C_{p,m}(l)\ln\frac{T_2}{T_1}-\frac{\Delta_{fus}H_m^{\ominus}}{T_{fus}}+C_{p,m}(s)\ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$=127\times\ln\frac{278}{268}-\frac{9\ 940}{278}+123\times\ln\frac{268}{278}$$

$$=-35.62\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_{环}=\frac{Q_{实}}{T},Q_{实}=-\Delta_{fus}H^{\ominus}(268\ K)$$

$$\Delta_{fus}H_m^{\ominus}(268\ K)=\Delta_{fus}H_m^{\ominus}(278\ K)+\int_{278}^{268}\Delta C_p\,dT$$

$$=-9\ 940+(123-127)\times(268-278)$$

$$=-9\ 900\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_{环}=\frac{Q_{实}}{T}=-\left(\frac{-9\ 900}{268}\right)=36.94\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta S_{体}+\Delta S_{环}=-35.62+36.94=1.32\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

例 8 已知水的比定压热容 $C_p=4.184\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$。今有 1 kg，10 ℃ 的水经下列三种不同过程加热成 100 ℃ 的水，求过程的 ΔS_{sys}，ΔS_{amb} 及 ΔS_{iso}。

(1) 系统与 100 ℃ 的热源接触。

(2) 系统先与 55 ℃ 的热源接触至热平衡，再与 100 ℃ 的热源接触。

(3) 系统先与 40 ℃，70 ℃ 的热源接触至热平衡，再与 100 ℃ 的热源接触。

【思路探索】 系统的初始状态与末了状态相同，而熵是状态函数与途径无关，故三种情况下系统的熵变相同，所以只要再根据公式求出三种情况下的熵变分别求和，即得 ΔS_{iso}。

【解题过程】 熵为状态函数，在三种情况下系统的熵变相同

$$\Delta S_{sys}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{mC_p}{T}=mC_p\ln\frac{T_2}{T_1}=1\ 000\times4.184\times\ln\frac{373.15}{283.15}\ J\cdot K^{-1}=1\ 155\ J\cdot K^{-1}$$

在过程中系统所得到的热为热源所放出的热，因此

$$(1)\Delta S_{amb}=\frac{-mC_p(T_2-T_1)}{T_2}=\frac{-1\,000\times4.184\times(373.15-283.15)}{373.15}$$

$$=-1\,009\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{iso}=\Delta S_{amb}+\Delta S_{sys}=1\,155-1\,009=146\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$(2)\Delta S_{amb}=\frac{-mC_p(T_2-T_1)}{T_2}+\frac{-mC_p(T_3-T_2)}{T_3}$$

$$=-1\,000\times4.184\left(\frac{45}{328.15}+\frac{45}{373.15}\right)=-1\,078\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{iso}=\Delta S_{amb}+\Delta S_{sys}=1\,155-1\,078=77\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$(3)\Delta S_{amb}=\frac{-mC_p(T_2-T_1)}{T_2}+\frac{-mC_p(T_3-T_2)}{T_2}+\frac{-mC_p(T_4-T_3)}{T_2}$$

$$=-1\,000\times4.184\times\left(\frac{30}{313.15}+\frac{30}{343.15}+\frac{30}{373.15}\right)$$

$$=-1\,103\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{iso}=\Delta S_{amb}+\Delta S_{sys}=1\,155-1\,103=52\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

例 9 (1) 在 298.2 K 时，将 1 mol O_2 从 101.325 kPa 等温可逆压缩到 6×101.32 kPa，求 $Q,W,\Delta U,\Delta H,\Delta A,\Delta G,\Delta S$ 和 $\Delta S_{(隔离)}$。

(2) 若至始至终用 6×101.325 kPa 的外压等温压缩到终态，求上述各热力学函数变化值。

【思路探索】 熵系统函数与途径无关，而 ΔU 与 ΔH 只是温度的函数，故两个过程的系统的熵变相同，ΔU 与 ΔH 都是零，然后结合热力学第一定律及 $\Delta H,\Delta A,\Delta G$ 的计算公式进行求解。

【解题过程】 (1) 将题给 O_2 看成理想气体，因等温 $\Delta U=0,\Delta H=0$

$$Q=-W=nRT\ln p_1/p_2=8.314\times298.2\times\ln\frac{1}{6}=-4.443\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta A=W=4.443\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_{体}=\frac{Q}{T}=nR\ln p_1/p_2=\frac{-4\,443}{298}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=14.90\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$S_{环}=\frac{-Q}{T}=4.443\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{隔离}=0$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-Q=4.443\ \mathrm{kJ}$$

(2) 因为等温 $\Delta U=0,\Delta H=0$ 外压恒定

$$W=-Q=-p\Delta V=-6p\left(\frac{RT}{6p}-\frac{RT}{p}\right)=-6RT\left(\frac{1}{6}-1\right)$$

$$=-6\times8.314\times298\left(\frac{1}{6}-1\right)\ \mathrm{kJ}=12.400\ \mathrm{kJ}$$

$\Delta G,\Delta A,\Delta S$ 与(1) 相同

$$\Delta S_{环}=\frac{-Q}{T}=\frac{124\,000}{298.2}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=41.58\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{总}=26.68\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

历年考研真题评析

例 1 **(清华大学,2006 年)** 有系统如图 3-2 所示。活塞为理想活塞,它可随时保持系统内外的压力相等。已知 373.15 K、101 325 Pa 下水的摩尔气化热 $\Delta_{vap}H_m=40.67\ kJ\cdot mol^{-1}$。$H_2O(g)$ 与 N_2 皆可视为理想气体。试求隔板抽开,恒温 373.15 K 水蒸发至平衡态时过程的 Q、W、ΔH、ΔS 及 ΔG 各为若干?

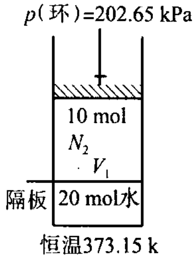


图 3-2

【思路探索】 抽去隔板后,水在 373.15 K、202.65 kPa 条件下进行恒温恒压蒸发,气相中 $H_2O(g)$ 含量逐渐增加,N_2 的分压逐渐降低,系统的体积变大,此过程一直进行到 $p(H_2O)=p(N_2)=101.325\ kPa$ 的平衡态为止。达到平衡时体系气体的体积增加一倍,即 $V_2=2V_1$,水的蒸发量 $n(H_2O,g)=10\ mol$。

【解题过程】 过程的体积功

$$W=-p(环)(V_2-V_1)$$
$$=-p(环)(2V_1-V_1)=-p(环)V_1$$
$$=-n(N_2)RT=-(10\times8.314\times373.15)J=-31.024\ kJ$$

过程的热及焓变:

因为是恒压过程,而且 $W'=0$,所以

$$Q=\Delta H=n(H_2O,g)\Delta_{vap}H_m$$
$$=10\ mol\times40.67\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=406.7\ kJ$$

过程的熵变:

$$\Delta S=\Delta S(N_2)+\Delta S(H_2O)$$

可由下列过程计算 $\Delta S(H_2O)$

10 mol,$H_2O(l)$(纯态) $T=373.15$ K $p(环)=202.65$ kPa	—— $\Delta S(H_2O)$ ——→	10 mol,$H_2O(g)$(混合态) $p(H_2O)=101.325$ kPa
恒温 ↓ (1)		(3) ↑ 恒温
10 mol,$H_2O(l)$(纯态) $T=373.15$ K $p'(环)=101.325$ kPa	—— (2) ——→	10 mol,$H_2O(g)$(纯态) $p(H_2O)=101.325$ kPa

(1) 为纯水的恒温降压过程,由于水难以压缩,且压力变化不大,所以

$$\Delta S_1=0$$

(2) 为 10 mol 水恒温恒压可逆蒸发的过程,所以

$$\Delta S_2=n\Delta_{vap}H_m/T$$

$= 10\ \text{mol} \times 40.67 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}/373.15\ \text{K}$

$= 1\ 089.9\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

(3) 在恒温条件下，理想气体由纯态变混合态，而且该气体混合态时的分压与纯态时的压力相等，即 $p(H_2O) = p'(H_2O)$，此过程的熵变应为零，可以表示为

$$\Delta S_3 = nR\ln\{p'(H_2O)/p(H_2O)\} = 0$$

所以 $\Delta S(H_2O) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta S_2 = 1\ 089.9\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$N_2(g)$ 也是在恒温的条件下由纯态变为混合态，但 $p(N_2) \neq p'(N_2)$，所以

$\Delta S(N_2) = n(N_2)R\ln\{p'(N_2)/p(N_2)\}$

$= 10\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(202.65/101.325)$

$= 57.628\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

所以 $\Delta S = \Delta S(N_2) + \Delta S(H_2O)$

$= (57.628 + 1\ 089.9)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 1147.5\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

过程吉布斯函数变的计算：

$\Delta H(N_2) = 0$

$\Delta H(H_2O) = n(H_2O, g)\Delta_{vap}H_m = 10\ \text{mol} \times 40.67\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= 406.7\ \text{kJ}$

$\Delta H = \Delta H(N_2) + \Delta H(H_2O) = 406.7\ \text{kJ}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (406.7 - 373.15 \times 1147.5 \times 10^{-3})\text{kJ}$

$= -21.50\ \text{kJ}$

例 2 **(中科院,2007年)** 某气体状态方程为 $pV = n(RT + Bp)$，始态为 $p_1 T_1$，该气体经绝热真空膨胀后终态压力为 p_2，试求该过程的 Q,W 及气体的 ΔU,ΔH,ΔA,ΔG,ΔS。

【思路探索】 绝热真空膨胀，$Q = 0$，$W = 0$，由热力学第一定律，$\Delta U = Q + W = 0$，而 ΔU 仅与 ΔT 有关，故温度不变，然后结合 $pV = n(RT + Bp)$ 和 ΔH,ΔA,ΔG,ΔS 的公式进行求解。

【解题过程】 绝热过程 $Q = 0$，真空膨胀 $W = 0$，$\Delta U = Q + W = 0$

因为 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p = 0$

$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV = C_V dT = 0$，$\Delta U$ 仅是温度的函数，所以温度不变

$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = nB(p_2 - p_1)$

$\Delta_{sys} S = \int_{p_1}^{p_2} -(\partial V/\partial T)_p dp = nR\ln(p_1/p_2)$

$\Delta_{sur} S = -Q/T = 0$

$\Delta_{iso} S = nR\ln(p_1/p_2)$

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -nRT_1\ln(p_1/p_2)$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$= nB(p_2 - p_1) - nRT_1\ln(p_1/p_2)$

例 3 **(西安工程科技学院,2001年)** 1 mol 理想气体由 405.3 kPa，20 dm^3 恒容升温，使压力升高到 4 053 kPa，再恒压压缩至体积为 2 dm^2，求整个过程的 W,Q,ΔU,

$\Delta H,\Delta S,\Delta A$ 及 ΔG。

【思路探索】 由理想气体的状态方程 $pV=nRT$，根据题意，可判断初始状态的温度和终态温度相同，故 $\Delta U,\Delta H$ 为零，然后根据热力学第一定律及 $W,\Delta A,\Delta S,\Delta G$ 的公式直接代入数据求解。

【解题过程】 因为 $p_1V_1=p_2V_2, T_1=T_2$

$\Delta H=0\quad \Delta U=0$

$W=p_2(V_2-V_1)=40.53\times(2-20)=72.95\ \mathrm{kJ}$

$Q=-W=-72.95\ \mathrm{kJ}$

$$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=1\times 8.314\times\ln\frac{3}{20}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=-19.14\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-974.9\times(-19.14)\ \mathrm{kJ}=18.66\ \mathrm{kJ}$

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=18.66\ \mathrm{kJ}$

例4 **（中国石油大学，2003）** 1 mol $H_2O(l)$ 在 101.325 kPa 下，由 25 ℃ 加热到 150 ℃，假定 $H_2O(g)$ 为理想气体，$H_2O(l)$ 不可压缩，试求该过程的 ΔS、ΔH、W，并绘出该过程的 T-H 示意图。

提示：H_2O 在 101.325 kPa，100 ℃ 时将发生相变。

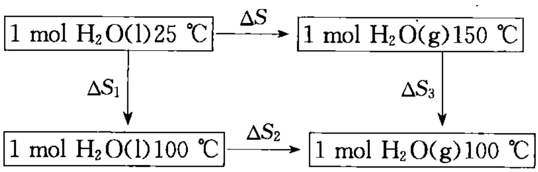
有关热力学数据如下：

	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$
$C_{p,m}$(平均)/$\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	75.291	35.58

$\Delta_l^g H_m^{\ominus}(H_2O, 373.15\ \mathrm{K})/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=40.69$

【思路探索】 本题的关键是判断出 H_2O 在 101.325 kPa，100 ℃ 时将发生相变，将 25 ℃ 时 $H_2O(l)$ 转变为 150 ℃ 的 $H_2O(g)$ 设计成三个途径来完成，分别求每个过程的熵变，结合熵是容量性质，再进行加和以求解。

【解题过程】 在 101.325 kPa 下，可将上述变化设计成如下的途径来完成：



因为熵是状态函数，与途径无关

$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$

$$\Delta S_1=C_{p,m,l}\ln\frac{373}{298}=75.291\times\ln\frac{373}{298}=16.902\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2=\frac{\Delta H}{T}=\frac{40\,690}{373}=109.088\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$\Delta S=130.466\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$W=-p\Delta V=-pV_g=-nRT_2$

$=-1\times 8.314\times 423=-3516.8\ \mathrm{J}$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$= 75.291 \times (100-25) + 40\,690 + 35.58 \times (150-100)$$
$$= 48\,116\ \text{J}$$

该过程的 T-H 图如图 3-3 所示



图 3-3

本章教材习题全解

1. 有 5 mol 某双原子理想气体，已知其 $C_{V,\text{m}} = 2.5R$，从始态 400 K，200 kPa，经绝热可逆压缩至 400 kPa 后，再真空膨胀至 200 kPa，求整个过程的 Q，W，ΔU，ΔH 和 ΔS。

【解题过程】 系统的整个变化过程可以设计为如下的途径：

5 mol $T_1 = 400$ K $p_1 = 200$ kPa	绝热可逆 ① →	5 mol T_2 $p_2 = 400$ kPa	真空膨胀 ② →	5 mol T_3 $p_3 = 200$ kPa

由题意可知：气体为双原子理想气体 $C_{V,\text{m}} = 2.5R$，

则 $C_{p,\text{m}} = 3.5R$，$\gamma = C_{p,\text{m}}/C_{V,\text{m}} = 1.4$

根据绝热过程方程式 $p_1{}^{1-\gamma}T_1{}^{\gamma} = p_2{}^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$ 可求出可逆压缩到压力为 400 kPa 时的温度 T_2

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 400\ \text{K} \times \left(\frac{200}{400}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 487.6\ \text{K}$$

对于过程 ① 即绝热可逆过程：

$Q_1 = 0$，$\Delta S_1 = 0$

$$\Delta U_1 = W_1 = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1)$$
$$= 5\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (487.6-400)\ \text{K} = 9\,104.87\ \text{J}$$

$$\Delta H_1 = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) = 5\ \text{mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(487.6-400)\text{K}$$
$$= 12\,746.82\ \text{J}$$

对于过程 ② 即理想气体向真空膨胀：

$Q_2 = 0$，$W_2 = 0$，$\Delta U_2 = 0$，$\Delta \text{H}_2 = 0$

设计等温可逆膨胀过程求 ΔS_2，理想气体等温可逆膨胀时

$$\Delta S_2 = \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{R}} = \frac{-W_{\max}}{T} = nR\ln\frac{V_3}{V_2} = nR\ln\frac{p_2}{p_3}$$
$$= 5\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\ln\frac{400\ \text{kPa}}{200\ \text{kPa}} = 28.81\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以 $Q = Q_1 + Q_2 = 0$

$W = W_1 + W_2 = 9\,104.4$ J

$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 9\,104.4$ J

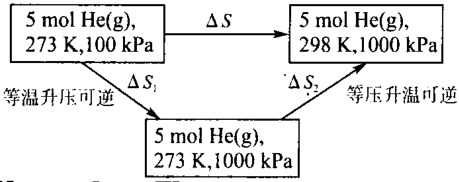
$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 12\ 746.1\ \text{J}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 28.81\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

2. 有 5 mol He(g)，可看做理想气体，已知其 $C_{V,\text{m}} = 1.5R$，从始态 273 K、100 kPa 变到终态 298 K、1 000 kPa，求该过程的熵变。

【思路探索】 理想气体从初始状态 $p_1V_1T_1$ 到 $p_2V_2T_2$ 变化过程的熵变ΔS的计算式为 $\Delta S = nR\ln\dfrac{V_2}{V_1} - C_V\ln\dfrac{T_2}{T_1}$ 或者 $\Delta S = nR\ln\dfrac{p_1}{p_2} - C_p\ln\dfrac{T_2}{T_1}$

【解题过程】 由题意可知 He 为单原子理想气体，$C_{V,\text{m}} = 1.5R$，$C_{p,\text{m}} + R = 2.5R$ 为求整个过程的 ΔS，可设计为如下的可逆途径：



对于等温升压可逆 $\Delta U = 0 \quad Q = -W$

$$\Delta S_1 = \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{-W_{\max}}{T} = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 5\ \text{mol}\times\ln\frac{100\ \text{K}}{1\ 000\ \text{K}}$$

$= -95.72\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

对于等压升温可逆 $Q = \Delta H = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1)$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\text{m}}}{T}\text{d}T = nC_{p,\text{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} = 5\ \text{mol}\times 2.5\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{298\ \text{K}}{273\ \text{K}}$$

$= 9.11\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -86.61\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

3. 在绝热容器中将 0.10 kg 283 K 的水与 0.20 kg 313 K 的水混合，求混合过程的熵变。设水的平均比热容为 4.184 $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$。

【思路探索】 根据热平衡过程 $Q_1 = Q_2$ 推出热平衡的温度 T，再由等压过程 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\dfrac{C_p}{T}\text{d}T$ 计算求解。

【解题过程】 设平衡后体系的温度为 T，由题意可知，

0.10 kg、283 K 的水吸收的热量为：$Q_1 = C_p(T - 283\ \text{K})$

0.20 kg、313 K 的水放出的热量为：$Q_2 = C_p(313\ \text{K} - T)$

因为是绝热容器，则 $Q_1 = Q_2$，$C_p(T\text{-}283\ \text{K}) = C_p(313\ \text{K} - T)$

解之得：$T = 303\ \text{K}$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\text{d}T = m_1C_p\ln\frac{T}{T_1} = 0.1\ \text{kg}\times 4.18\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\times\ln\frac{303\ \text{K}}{283\ \text{K}}$$

$= 0.028\ 54\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\text{d}T = m_2C_p\ln\frac{T}{T_1} = 0.2\ \text{kg}\times 4.18\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\times\ln\frac{303\ \text{K}}{313\ \text{K}}$$

$= -0.0271\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.028\ 54\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} - 0.0271\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} = 1.39\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

4. 在 298 K 的等温情况下，在一个中间有导热隔板分开的盒子中，一边放 0.2 mol $O_2(g)$，压力为 20 kPa，另一边放 0.8 mol $N_2(g)$，压力为 80 kPa，抽去隔板使两种气体混合，试求

(1) 混合后，盒子中的压力；

(2) 混合过程的 $Q,W,\Delta U,\Delta S$ 和 ΔG；

(3) 如果假设在等温情况下，使混合后的气体再可逆地回到始态，计算该过程的 Q 和 W 的值。

【思路探索】 (1) 根据理想气体状态，方程 $pV=nRT$ 求得 $V_{总}$，进而求得 $p_{总}=\dfrac{n_{总}\cdot RT}{V_{总}}$，(2) 以盒子内气体为系统，混合过程 $W=0$，又是等温过程，则 $\Delta U=0, Q=0$，由 $\Delta S=nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$ 求解 $\Delta_{mix}S$，进一步求解 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，(3) 等温可逆分离使气体回到原状，$Q_R=-T\Delta_{mix}S, \Delta U=0, W=Q_R$。

【解题过程】 (1) 设气体为理想气体，则根据理想气体的状态方程：

$p_{O_2}V_{O_2}=n_{O_2}RT, p_{N_2}V_{N_2}=n_{N_2}RT, pV_{总}=n_{总}RT$

所以$\dfrac{V_{O_2}}{V_{N_2}}=\dfrac{n_{O_2}}{n_{N_2}}\cdot\dfrac{p_{N_2}}{p_{O_2}}=\dfrac{0.2\ \text{mol}}{0.8\ \text{mol}}\times\dfrac{80\ \text{kPa}}{20\ \text{kPa}}=1$

且$V_{O_2}=V_{N_2}=\dfrac{n_{O_2}RT}{p_{O_2}}=\dfrac{0.2\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\ \text{K}}{20\times 10^3\ \text{Pa}}=0.024\ 47\ \text{m}^3$

$V_{总}=2V_{O_2}=2\times 0.027\ 77\ \text{m}^3=49.55\times 10^{-3}\ \text{m}^3$

$n_{总}=n_{O_2}+n_{N_2}=0.2\ \text{mol}+0.8\ \text{mol}=1\ \text{mol}$

$p_{总}=\dfrac{n_{总}\cdot RT}{V_{总}}=\dfrac{1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\times\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}}{49.55\times 10^{-3}\ \text{m}^3}=50\times 10^3\ \text{Pa}$。

(2) 理想气体等温过程 $\Delta U=0, \Delta H=0$，将两边的气体作为系统，抽去隔板后，气体混合，没有对外做功，$W=0, Q=0$。

$$\Delta_{mix}S=\Delta S(O_2)+\Delta S(N_2)=n_{O_2}R\ln\frac{V_{总}}{V_{O_2}}+n_{N_2}R\ln\frac{V_{总}}{V_{N_2}}$$

$$=(0.2\times 8.314\times\ln 2+0.8\times 8.314\times\ln 2)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta G=\Delta H-T\Delta_{mix}S=(0-298\times 5.76)\text{J}=-1\ 716.6\ \text{J}$

(3) 等温下可逆地使气体回到原状，此过程的

$\Delta S=-5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$Q=T\Delta_{mix}S=[298\times(-5.76)]\text{J}=-1\ 716.6\ \text{J}$

$\Delta U=0$

$W=-Q=1\ 716.6\ \text{J}$

5. 有一绝热箱子，中间用绝热隔板把箱子的容积一分为二，一边放 1 mol 300 K，100 kPa 的单原子理想气体 Ar(g)，另一个放 2 mol 400 K，200 kPa 的双原子理想气体 $N_2(g)$，若把绝热隔板抽去，让两种气体混合达平衡，求混合过程的熵变。

【思路探索】 将这一过程分为两部分考虑，首先抽掉绝热隔板后，两边达到平衡温度下；再在等温的条件下，进行等温熵变的计算。

【解题过程】 用A表示Ar，N表示N_2。设系统达到平衡时温度为T，将容器中的气体作为系统，因为绝热过程的$Q=0$，环境不对系统做功，$W=0$，所以$\Delta U=0$。

单原子理想气体$C_{V,m}(A)=1.5R$，双原子理想气体$C_{V,m}(N)=2.5R$。

$$\Delta U=\Delta U(A)+\Delta U(N)=n_A C_{V,m}(A)(T-T_A)+n_N C_{V,m}(N)(T-T_N)=0$$

$1\ \text{mol}\times1.5(T-300)+2\times2.5\times(T-400)=0$ 代入数据得

$T=376.92\ \text{K}$

据理想气体状态方程，混合前Ar的体积

$$V_A=\frac{n_A RT_A}{p_A}=\left(\frac{1\times8.314\times300}{100\times10^3}\right)\text{m}^3=24.94\times10^{-3}\text{m}^3$$

混合前N_2的体积

$$V_N=\frac{n_N RT_N}{p_N}=\left(\frac{2\times8.314\times400}{200\times10^3}\right)\text{m}^3=33.26\times10^{-3}\ \text{m}^3$$

$$V=V_A+V_N=58.20\times10^{-3}\ \text{m}^3$$

$$\Delta S(A)=n_A C_{V,m}(A)\ln\frac{T}{T_A}+n_A R\ln\frac{V}{V_A}$$

$$=\left[1\times R\times\left(1.5\times\ln\frac{376.92}{300}+\ln\frac{58.20\times10^{-3}}{24.94\times10^{-3}}\right)\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=9.89\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(N)=n_N C_{V,m}(N)\ln\frac{T}{T_N}+n_N R\ln\frac{V}{V_N}$$

$$=\left[2\times R\times\left(2.5\times\ln\frac{376.92}{400}+\ln\frac{58.20\times10^{-3}}{33.26\times10^{-3}}\right)\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=6.83\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta S(A)+\Delta S(N)=16.72\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

6. 有2 mol理想气体，从始态300 K、20 dm^3，经下列不同过程等温膨胀至50 dm^3，计算各过程的Q、W、ΔU、ΔH和ΔS。

(1) 可逆膨胀；

(2) 真空膨胀；

(3) 对抗恒处压100 kPa膨胀。

【解题过程】 (1) 对于等温可逆过程：$\Delta U=0$，$Q=-W$，$\Delta H=0$

$$W=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-2\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}\times\ln\frac{50\ \text{dm}^3}{20\ \text{dm}^3}$$

$$=-4\ 570.82\ \text{J}$$

$Q=-W=4570.82\text{J}$

$$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=15.24\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

(2) 对于等温真空膨胀：

$Q=0$，$W=0$，$\Delta U=0$，$\Delta H=0$，由于ΔS是状态函数，故$\Delta S=15.24\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(3) 对于等温对抗恒定外压100 kPa：$\Delta U=0$，$\Delta H=0$，$Q=-W$

$W=-p_e(V_2-V_1)=-100\times10^3\ \text{Pa}\times(50-20)\times10^{-3}\ \text{m}^3=-3\ 000\ \text{J}$

$Q=3\ 000\ \text{J}$，同理$\Delta S=15.24\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

7. 有1 mol甲苯$CH_3C_6H_5$(l)在其沸点383 K时蒸发为气体，计算该过程的Q、W、

ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG。已知在该温度下，甲苯的气化热为 362 $kJ \cdot kg^{-1}$。

【思路探索】 根据沸点时的蒸发过程是等温等压过程，可以根据所求各量的定义式直接求解。

【解题过程】 系统的变化过程可由下图表示：

$$\boxed{\begin{matrix}1\ mol, 383\ K\\ CH_3C_6H_5(l)\end{matrix}} \longrightarrow \boxed{\begin{matrix}1\ mol, 383\ K\\ CH_3C_6H_5(g)\end{matrix}}$$

$CH_3C_6H_5$ 的摩尔质量 $M = 92.14\ g \cdot mol^{-1}$，将 $CH_3C_6H_5(g)$ 视为理想气体。

因为在沸点 383 K 的条件下的相变 $\Delta_r G_m = 0$

在沸点时蒸发所需要的热量 Q_p 与系统的焓变相等，为：

$Q_p = \Delta H = (92.14 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}) \times 362\ kJ \cdot kg^{-1} \times 1\ mol = 33.30\ kJ$

$W = -p_e(V_g - V_l) = -p_e V_g = -nRT$

$= -1\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 383\ K = -3.18\ kJ$

$\Delta U = Q + W = [33.30 + (-3.18)]kJ = 30.12\ kJ$

$\Delta A = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = W = -3.18\ kJ$。

等温可逆过程

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \left(\frac{33.35 \times 10^3}{383}\right) J \cdot K^{-1} = 87.08\ J \cdot K^{-1}$$

8. 在一绝热容器中，装有 298 K 的 $H_2O(l)$ 1.0 kg，现投入 0.15 kg 冰 $H_2O(s)$，计算该过程的熵变。已知 $H_2O(s)$ 的熔化热为 333.4 $J \cdot g^{-1}$，$H_2O(l)$ 的平均比热容为4.184 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$。

【思路探索】 $H_2O(s)$ 的熔化过程可以看作为以下两步：

$$\boxed{\begin{matrix}H_2O(s)\\ 273\ K\end{matrix}} \xrightarrow{\Delta S_1} \boxed{\begin{matrix}H_2O(l)\\ 273\ K\end{matrix}} \xrightarrow{\Delta S_2} \boxed{\begin{matrix}H_2O(l)\\ T\end{matrix}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta_{fus} H_m^{\ominus}}{273.15\ K} + C_p(H_2O, l) \ln \frac{T}{273.15\ K}$$

根据这个过程，进行计算。

【解题过程】 在绝热容器内，以冰和水作为系统，整个融化过程是在绝热等压的条件下进行的 $\Delta H = 0$

$$\Delta H = \Delta H(l) + \Delta H(s)$$

$$\begin{cases}\Delta H(l) = C_p(T - 298\ K)\\ \Delta H(s) = \Delta_{fus} H^{\ominus} + C_p(T - 273\ K)\end{cases}$$

代入数据联立两式求解：

$1.0 \times 10^3\ g \times 4.184\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}(T - 298\ K) + 0.15 \times 10^3\ g \times 333.4\ J \cdot g^{-1} + 0.15\ g \times 10^3 \times 4.184\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}(T - 273\ K) = 0$

$T = 284.35\ K$。

$\Delta S = \Delta S(l) + \Delta S(s)$

$$C_{p(l)} \ln \frac{284.35}{298} + \frac{\Delta_{fus} H_m^{\ominus}}{273\ K} + C_{p(s)} \ln \frac{284.35}{273}$$

$$= 10^3\ g \times 4.184\ J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1} \times \ln\frac{284.35}{298} + \frac{0.15\times 10^3\ g \times 333.4\ J\cdot g^{-1}}{273\ K}$$

$$+150\ g\times 4.184\ J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}\times \ln\frac{284.35}{273}$$

$$= -196.18\ J\cdot K^{-1} + 183.19\ J\cdot K^{-1} + 25.56\ J\cdot K^{-1} = 12.57\ J\cdot K^{-1}$$

9. 实验室中有一个大恒温槽温度为 400 K，室温为 300 K，因恒温槽绝热不良而有 4.0 kJ 的热传给了室内的空气，用计算说明这一过程是否可逆。

【思路探索】 根据熵的定义式求得 ΔS_{sys} 和 ΔS_{sur}，再用 $\Delta S = S_{sys} + S_{sur}$ 判断 ΔS 是否满足 $\Delta S \geqslant 0$

【解题过程】 由题意可知：系统绝热不良，是一个放热过程，$Q<0$，$Q=-4\ 000\ J$ 则

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q}{T_{sys}} = \frac{-4\ 000\ J}{400\ K} = -10\ J\cdot K^{-1}$$

环境吸热 $Q>0$，$Q=4\ 000\ J$

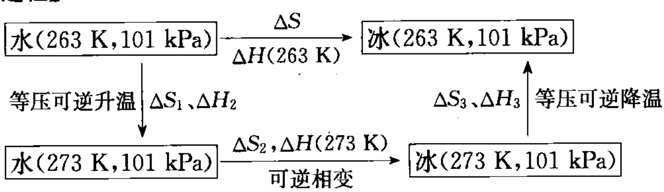
$$\Delta S_{sur} = \frac{Q}{T_{sur}} = \frac{4\ 000\ J}{300\ K} = 13.33\ J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = -10\ J\cdot K^{-1} + 13.33\ J\cdot K^{-1} = 3.33\ J\cdot K^{-1}$$

所以系统的总熵变 $\Delta S>0$，故是自发的不可逆过程。

10. 有 1 mol 过冷水，从始态 263 K、101kPa 变成同温、同压的冰，求该过程的熵变，并用计算说明这一过程的可逆性。已知水和冰在该温度范围内的平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(H_2O,l) = 75.3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$C_{p,m}(H_2O,s) = 37.7 J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，在 273 K、101 kPa 时水的凝固热为 $\Delta_{fus}H_m(H_2O,s) = -5.90\ kJ\cdot mol^{-1}$。

【解题过程】 整个变化过程可以设计成如下的三个途径来进行计算：



则 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$= nC_{p,m}[H_2O(l)]\ln\frac{273\ K}{263\ K} + \frac{n\cdot\Delta_{fus}H_m(H_2O,s)}{273\ K} + nC_{p,m}H_2O(s)\ln\frac{263\ K}{273\ K}$$

$$= 1\ mol\times 75.3\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\ln\times\frac{273}{263} + \frac{1\ mol\times(-5.90\times 10^3\cdot mol^{-1})}{273\ K}$$

$$+1\ mol\times 37.7\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times\ln\frac{263\ K}{273\ K}$$

$$= 2.81\ J\cdot K^{-1} + (-21.61\ J\cdot K^{-1}) + (-1.41\ J\cdot K^{-1})$$

$$= -20.21\ J\cdot K^{-1}$$

环境熵变为

$$\Delta S_{环} = \frac{-\Delta H(263\ K)}{263\ K} = -\frac{\Delta H_1 + \Delta H(273\ K) + \Delta H_3}{263\ K}$$

而 $\Delta H_1 = 1\ mol\times 75.3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 10\ K = 753\ J$

$$\Delta H(273\ \text{K}) = 1\ \text{mol} \times (-590\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5900\ \text{J}$$

$$\Delta H_3 = 1\ \text{mol} \times 37.7\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (-10\ \text{K}) = -377\ \text{J}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{(753 - 5\,900 - 377)\text{J}}{263\ \text{K}} = 21.00\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{总} = (-20.21 + 21.00)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.79\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

由 $\Delta S_{总} > 0$ 可知，过冷水结冰是自发过程，不可逆。

11. 1 mol $N_2(g)$ 可看做理想气体，从始态 298 K、100 kPa，经如下两个等温过程，分别到达终态压力为 600 kPa，分别求过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔA、ΔG、ΔS 和 ΔS_{iso}。

(1) 等温可逆压缩；

(2) 等外压为 600 kPa 时压缩。

【解题过程】 (1) 等温可逆压缩过程，$\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$，$Q = -W$

$$W = -nR\ln\frac{p_1}{p_2} = -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln\frac{100\ \text{kPa}}{600\ \text{kPa}} = 4\,439.2\ \text{J}$$

$$Q = -W = -4\,439.21\ \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-4\,439.21\ \text{J}}{298\ \text{K}} = -14.90\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = W = 4\,439.21\ \text{J}$$

$$\Delta G = 4\,439.21\ \text{J}。$$

(2) 等外压为600 kPa时压缩，因为在相同始末态下，则各个状态函数的值不变，故 $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$，$\Delta S = -14.90\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$，$\Delta A = 4\,439.21\ \text{J}$，$\Delta G = 4\,439.26\ \text{J}$，$Q = -W$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$= -600\ \text{kPa}\left(\frac{1 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}}{600\ \text{kPa}} - \frac{1 \times 8.314\ \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{J} \cdot 298\ \text{K}}{100\ \text{kPa}}\right)$$

$$= 12.39 \times 10^3\ \text{J}$$

$Q = -12.39 \times 10^3$ J，则环境 $Q' = 12.39 \times 10^3$ J(吸热)

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = -14.90\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} + \frac{12.39 \times 10^3\ \text{J}}{298\ \text{K}} = 26.67\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}。$$

12. 将 1 mol $O_2(g)$ 从 298 K、100 kPa 的始态，绝热可逆压缩到 600 kPa，求该过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔA、ΔG、ΔS 和 ΔS_{iso}。设 $O_2(g)$ 为理想气体，已知 $O_2(g)$ 的 $C_{p,m} = 3.5R$，$S_m^\ominus(O_2, g) = 205.14\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

【解题过程】 此压缩过程为绝热可逆压缩，故 $Q_R = 0$，$\Delta S_{sys} = 0$，O_2 为理想气体，

$$C_{p,m} = 3.5R \quad C_{V,m} = C_{p,m} - R = 2.5R, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.4$$

绝热过程方程式 $p_1^{1-\gamma}T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma}T_2^\gamma$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{2}} T_1 = \left(\frac{100}{600}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} \times 298\ \text{K} = 497.22\ \text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times 2.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(497.22 - 298)\text{K} = 4140.79\ \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$= 1\ \text{mol} \times 3.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (497.22 - 298)\ \text{K} = 5797.10\ \text{J}$

$W = \Delta U = 4140.79\ \text{J}$

$\Delta A = \Delta U - nS_m^\ominus \Delta T$

$= 4\,140.79 - 205.14\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\ \text{mol} \times (497.22 - 298)\text{K}$

$= -36\,727.20\ \text{J}$

$\Delta G = \Delta H - nS_m^\ominus \Delta T$

$= 5\,797.10\ \text{J} - 205.14\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\ \text{mol} \times (497.22 - 298)\ \text{K}$

$= -35\,070.89\ \text{J}$

$$\Delta S_{sur} = \frac{-Q_R}{T} = 0$$

$\Delta S_{iso} = S_{sys} + \Delta S_{sur} = 0$。

13. 将 1 mol 双原子理想气体从始态 298 K,100 kPa,绝热可逆压缩到体积为 5 dm^3,试求终态的温度、压力和过程的 $Q,W,\Delta U,\Delta H$ 和 ΔS。

【解题过程】 双原子理想气体,$C_{V,m} = \frac{5}{2}R, C_{p,m} = C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{7}{2}R$,

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.4$$

根据理想气体的状态方程:$pV = nRT$,则

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}} = 24.78 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

由题意可知,此变化过程为绝热可逆压缩过程,故

$$Q = 0, \Delta S = 0。$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2 = T_1 (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1} = 565.29\ \text{K}$$

$\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$= 1\ \text{mol} \times 2.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (565.29 - 298)\text{K} = 5\,555.62\ \text{J}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

$= 1\ \text{mol} \times 3.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (565.29 - 298)\ \text{K} = 7\,777.87\ \text{J}$

故整个变化过程的 $Q = 0, W = 5\,555.62\ \text{J}, \Delta U = 5\,555.62\ \text{J}, \Delta H = 7\,777.87\ \text{J}, \Delta S = 0$。

14. 将 1 mol 苯 C_6H_6(l) 在正常沸点 353 K 和 101.3 kPa 压力下,向真空蒸发为同温、同压的蒸气,已知该条件下,苯的摩尔汽化焓为 $\Delta_{vap}H_m = 30.77\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,设气体为理想气体,试求

(1) 该过程的 Q 和 W;

(2) 苯的摩尔汽化熵 $\Delta_{vap}S_m$ 和摩尔汽化 Gibbs 自由能 $\Delta_{vap}G_m$;

(3) 环境的熵变 $\Delta S_{环}$;

(4) 根据计算结果,判断上述过程的可逆性。

【解题过程】 (1) 向真空等温蒸发 $p_e = 0, W = -p_e\Delta V = 0, \Delta U_1 = Q$,设计如下的途径进行求解:

$$\boxed{\begin{array}{l}1\ \text{mol}, C_6H_6(l),\\ 353\ \text{K}, 101.3\ \text{kPa}\end{array}} \xrightarrow{p=101.3\ \text{kPa}} \boxed{\begin{array}{l}1\ \text{mol}, C_6H_6(g),\\ 353\ \text{K}, 101.3\ \text{kPa}\end{array}}$$

在等压可逆过程中

$$\begin{aligned}\Delta U_2 &= Q+W = n\Delta_{vap}H_m + [-p_e(V_g - V_l)]\\ &= n\Delta_{vap}H_m - p_eVg\\ &= n_{vap}\Delta H_m - nRT\\ &= 1\ \text{mol}\times 30.77\times 10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - 1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 353\ \text{K}\\ &= 27\ 835.16\ \text{J}\end{aligned}$$

因为热力学能为状态函数,故 $\Delta U = 27\ 835.16\ \text{J}$

而 $Q=\Delta U$,故 $Q = 27\ 835.16$

(2)$\Delta_{vap}S_m = \dfrac{\Delta_{vap}H_m^\ominus}{T} = \dfrac{30.77\times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{353\ \text{K}} = 87.17\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_{vap}G_m = \Delta_{vap}H_m - \Delta_{vap}S_m\cdot T = 0$

(3)$\Delta S_{sur} = \dfrac{Q_{sur}}{T} = \dfrac{-27\ 835.16\ \text{J}}{353\ \text{K}} = -78.85\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned}Q_{sur} &= -Q_{sys} + \Delta S_{sur} = n\cdot\Delta_{vap}S_m + \Delta S_{sur}\\ &= 1\ \text{mol}\times 87.17\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + (-78.85\text{J}\cdot\text{K}^{-1})\\ &= 8.32\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0\end{aligned}$$

,则该过程为不可逆。

15. 某一化学反应,在 298 K 和在大气压力下进行,当反应进度为 1 mol 时,放热 40.0 kJ,若使反应通过可逆电池来完成,反应程度相同,则吸热 4.0kJ。

(1) 计算反应进度为 1 mol 时的熵变 $\Delta_r S_m$;

(2) 当反应不通过可逆电池完成时,求环境的熵变和隔离系统的总熵变,从隔离系统的总熵变值说明了什么问题;

(3) 计算系统可能做的最大功的值。

【思路探索】 由熵的定义式求得 ΔS_{sys} 与 ΔS_{sur};再根据等温、等压条件下 $W = -\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sys}$,求得 W_{max}。

【解题过程】 (1) 反应通过可逆电池来完成,$Q_R = 4.0\times 10^3$ J

$$\Delta_r S_m = \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{4\ 000\ \text{J}}{1\ \text{mol}\cdot 298\ \text{K}} = 13.42\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 反应不通过可逆电池来完成,则环境吸热 40×10^3 J。

$$\Delta S_{sur} = \frac{Q}{T} = \frac{40\times 10^3\ \text{J}}{298\ \text{K}} = 134.23\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{iso} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} = n\Delta_r S_m + \Delta S_{sur}\\ &= 1\ \text{mol}\times 13.42\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + 134.23\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 147.65\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

故这一化学反应组成的隔离系统是不可逆的过程。

(3)$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -40\times 10^3\ \text{J} - 4\ 000\ \text{J} = -44\ 000\ \text{J}$

则体系可能做的最大非体积功为:$W_{max} = \Delta G = -44\ 000$ J。

16. 1 mol 单原子理想气体,从始态 273 K,100 kPa,分别经下列可逆变化到达各自的终态,试计算各过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG,已知该气体在 273 K,100 kPa

的摩尔熵 $S_m = 100\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

(1) 恒温下压力加倍；

(2) 恒压下体积加倍；

(3) 恒容下压力加倍；

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半；

(5) 绝热不可逆反抗 50 kPa 恒外压膨胀至平衡。

【解题过程】 (1) 恒温下压力加倍，$\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = -W$

由理想气体的状态方程

$$pV = nRT\text{，则}\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2$$

$$W = -nRT\ \ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= -1\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \times 273\ K \times \ln(\frac{1}{2}) = 1\ 573.25\ J$$

$$Q = -1\ 573.25\ J$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 1\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln\frac{1}{2} = -5.76\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = W = 1\ 573.25\ J\text{。}$$

(2) 恒压下体积加倍

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2, \Delta H = Q_p$$

单原子理想气体 $C_{V,m} = 1.5R, C_{p,m} = 2.5R$

$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e(2V_1 - V_1) = -p_eV_1 = -nRT$

$\quad = -1\ mol \times 8.314\ J\ mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 273\ K = -2\ 269.72\ J$

$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$\quad = 1\ mol \times 1.5 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}(273 \times 2 - 273)\ K = 3\ 404.58\ J$

$Q = \Delta U - W = 3\ 404.58\ J - (-2269.72 J) = 5\ 674.30\ J$

$\Delta H = 5\ 674.30\ J$

$\Delta S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} = 1\ mol \times 2.5 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln 2 = 14.41\ J \cdot K^{-1}$

$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S = nS_m + \Delta S$

$\quad = 1\ mol \times 100\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} + 14.41\ J \cdot K^{-1} = 114.41\ J \cdot K^{-1}$

$\Delta A = \Delta U - \Delta(ST) = 3\ 404.58\ J - (114.41 \times 273 \times 2 - 100 \times 273) J$

$\quad = -3.18 \times 10^4\ J$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(ST) = 5674.30\ J - (114.41 \times 273 \times 2 - 100 \times 273) J$

$\quad = -2.95 \times 10^4\ J$。

(3) 恒容下压力加倍 $W = 0, \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2$

$\Delta U = Q = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1\ mol \times 1.5 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \times 273\ K$

$\quad = 3\ 404.58\ J$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 5\ 674.30\ \text{J}$

$\Delta S = nC_{V,m}\ln\dfrac{T_2}{T_1} = 1\ \text{mol}\times 1.5\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln 2 = 8.64\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S = 108.64\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta A = \Delta U - \Delta(ST)$

$\quad = 3\ 404.58\ \text{J} - (108.64\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\times 2\ \text{K} - 100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K})$

$\quad = -2.86\times 10^6\ \text{J}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(ST) = 5\ 674.30 - (108.64\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K} - 100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 273\ \text{K})$

$\quad = -2.63\times 10^4\ \text{J}$

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半

$$Q = 0, \Delta U = W, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{5}{3}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$$

绝热过程方程式 $p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$

$T_2 = (\dfrac{p_1}{p_2})^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}T_1 = 2^{-\frac{2}{5}}\times 273\ \text{K} = 206.90\ \text{K}$

$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$\quad = 1\ \text{mol}\times 1.5\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(206.90 - 273)\ \text{K} = -824.33\ \text{J}$

$W = -824.33\ \text{J}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1\ \text{mol}\times 2.5\times 8.314\times(206.90 - 273)\ \text{K} = -1373.89\ \text{J}$

$\Delta A = \Delta U - S\Delta T = -824.33\ \text{J} - 100\times(206.9 - 273)\ \text{J} = 5\ 785.67\ \text{J}$

$\Delta G = \Delta H - S\Delta T = -1373.89\ \text{J} - 100\times(206.9 - 273)\ \text{J} = 5\ 236.11\ \text{J}$

(5) 绝热不可逆反抗恒外压膨胀 $Q = 0, \Delta U = W$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_e(V_2 - V_1)$$

$$1.5R(T_2 - T_1) = -R(T_2 - \frac{1}{2}T_1)$$

$$T_2 = 218.4\ \text{K}$$

$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$\quad = 1\ \text{mol}\times 1.5\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(218.4 - 273)\ \text{K} = -680.9\ \text{J}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

$\quad = 1\ \text{mol}\times 2.5\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(218.4 - 273)\text{K} = -1\ 134.86\ \text{J}$

$\Delta S = nC_{V,m}\ln\dfrac{T_2}{T_1} + nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$（分两步可逆过程求解）

$\quad = nC_{p,m}\ln\dfrac{T_2}{T_1} + nR\ln\dfrac{p_1}{p_2}$

$\quad = 2.5\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\dfrac{281.4}{273} + 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 1\ \text{mol}\times\ln 2$

$\quad = -4.64\text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 1.12\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S = 101.12\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta A = \Delta U - \Delta(ST) = -680.90 - (101.12 \times 218.4 - 100 \times 273) = 4\,534.49$ J。

$\Delta G = \Delta H - \Delta(ST) = -1\,134.86 - (101.12 \times 218.4 - 100 \times 273) = 4\,080.53$ J。

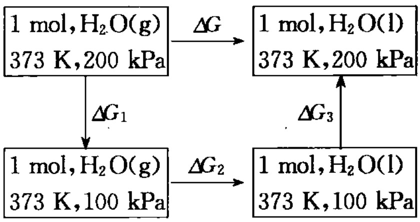
17. 将 1 mol $H_2O(g)$ 从 373 K，100 kPa 下，小心等温压缩，在没有灰尘等凝聚中心存在时，得到了 373 K，200 kPa 的介稳水蒸气，但不久介稳水蒸气全变成了液态水，即

$$H_2O(g, 373\ \text{K}, 200\text{kPa}) \rightarrow H_2O(l; 373\ \text{K}, 200\ \text{kPa})$$

求该过程的 ΔH，ΔG 和 ΔS，已知在该条件下，水的摩尔汽化焓为 46.02 kJ · mol^{-1}，水的密度为 1 000 kg · m^{-3}。设气体为理想气体，液体体积受压力的影响可忽略不计。

【思路探索】 将凝聚过程设计为一个可逆过程，分布计算 ΔG_i，而 $\Delta H = n\Delta H_m^{\ominus}$，进而利用 $\Delta S = \dfrac{\Delta H - \Delta G}{T}$ 计算求解。

【解题过程】 题意所给过程可设计为如下的可逆过程：



$$\Delta G_1 = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\ \text{K} \times \ln\frac{100\ \text{kPa}}{2 \times 200\ \text{kPa}}$$
$$= -2\,150\ \text{J}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V_1 \mathrm{d}p = \frac{nM}{\rho}(p_2 - p_1)$$
$$= \frac{1\ \text{mol} \times 0.018\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1\,000\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} \times (200\,000\ \text{Pa} - 100\,000\ \text{Pa})$$
$$= 1.8\ \text{J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -2\,150\ \text{J} + 0 + 1.8\ \text{J} = -2\,148.2\ \text{J}$$

$$\Delta H = n\Delta_r H_m^{\ominus} = 1\ \text{mol} \times (-46.02 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -46.02 \times 10^3\ \text{J}$$

由 $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$

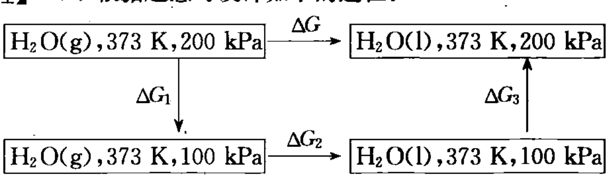
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-46.02 \times 10^3\ \text{J} - (-2\,148.2\ \text{J})}{373\ \text{K}} = -117.62\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}。$$

18. 用合适的判据证明：

(1) 在 373 K 和 200 kPa 压下力，$H_2O(l)$ 比 $H_2O(g)$ 更稳定；

(2) 在 263 K 和 100 kPa 压下力，$H_2O(s)$ 比 $H_2O(l)$ 更稳定。

【解题过程】 (1) 根据题意可设计如下的途径：



设 $n = 1\ \text{mol}$

$$\Delta G_1 = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = 1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 373\ \text{K}\times\ln\frac{1}{2}$$

$$= -2\,149.53\ \text{J}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V\text{d}p = \frac{nM}{\rho}(p_2 - p_1)$$

$$= \frac{1\ \text{mol}\times 18\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\,000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}(100\times 10^3\ \text{Pa} - 200\times 10^3\ \text{Pa})$$

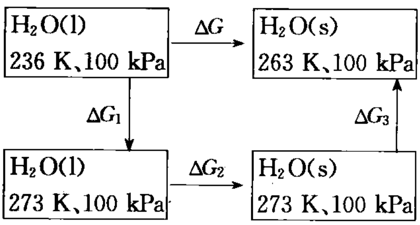
$$= 1.8\ \text{J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -2\,147.73\ \text{J} < 0$$

而自发变化总是朝 Gibbs 自由能减少的方法进行，$H_2O(l)$ 比 $H_2O(g)$ 更稳定。

(2) 根据题意，可设计如下的途径来实现整个过程：

所有的途径外压恒定为 100 kPa



等压条件下 $\text{d}G = -S\text{d}T + V\text{d}p = -S\text{d}T$

$$\Delta G_1 = \int_{263\ \text{K}}^{273\ \text{K}} -S(H_2O,l)\text{d}T = -S(H_2O,l)\times 100\ \text{K}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{273\ \text{K}}^{263\ \text{K}} -S(H_2O,s)\text{d}T = \int_{263\ \text{K}}^{273\ \text{K}} S(H_2O,s)\text{d}T = S(H_2O,s)\times 100\ \text{K}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{263\ \text{K}}^{273\ \text{K}} [S(H_2O,s) - S(H_2O,l)]\text{d}T$$

$$= [S(H_2O,s) - S(H_2O,l)]\times 100\ \text{K}$$

因为冰的熵小于液态水的熵，所以 $\Delta G < 0$，$H_2O(l)$ 自发地变为 $H_2O(s)$，即 $H_2O(s)$ 比 $H_2O(l)$ 更稳定。

19. 在温度为 298 K、100 kPa 压力下，已知 C(金刚石) 和 C(石墨) 的摩尔熵、摩尔燃烧焓和密度分别为

物质	$S_m/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta_c H_m/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
C(金刚石)	2.45	−395.40	3 513
C(石墨)	571	−393.51	2 260

(1) 在 298 K 及 100 kPa 下，试求 C(石墨) → C(金刚石) 的 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$；

(2) 在 298 K 及 100 kPa 下，哪个晶体更为稳定？

(3) 增加压力能否使不稳定的晶体向稳定晶体转化?如有可能,至少要加多大的压力,才能实现这种转化?

【思路探索】 分别求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta S_m^\ominus$,并代入 $\Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$ 求得 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$,利用 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$ 是否大于零来判断反应的可行性,从而判断晶型是否稳定,再由 $\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K},p_2)>0$,来求 p_2。

【解题过程】 (1)
$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K})=\Delta_c H_m(\text{石墨},298\text{K})-\Delta_c H_m(\text{金刚石},298\ \text{K})$$
$$=-393.51\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-(-395.40\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$=1.89\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m^\ominus(298\ \text{K})=S_m(\text{金刚石},298\ \text{K})-S_m(\text{石墨},298\ \text{K})$$
$$=2.45\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}-5.71\ \text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{J}$$
$$=-3.26\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以在 298 K 及 100 kPa 的条件下,石墨转变为金刚石的 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$ 为:

$$\Delta_{trs}G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-\Delta_r S_m^\ominus\cdot T$$
$$=1.89\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}-(-3.26\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times298\ \text{K}$$
$$=2.86\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

(2) 在 298 K 及 100 kPa,由(1)的计算可知 $\Delta_{trs}G_m^\ominus=2.86\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}>0$,所以此反应在该条件下不会自发的反应,也就是石墨比金刚石稳定。

(3) 增加压力有利于反应向体积减小的方向进行,由于金刚石的密度大于石墨的密度,金刚石的摩尔体积小于石墨的摩尔体积,所以增加压力有利于石墨向金刚石的转化。

设石墨向金刚石转化所需要的最小压力为 p_2,则必须使得 $\Delta_r G_m^\ominus>0$,这个转化才会发生。

$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_{trs}G_m^\ominus+(V_{m,\text{金刚石}}-V_{m,\text{石墨}})(p_2-100\times10^3\ \text{Pa})>0$ 代入数据可得

$$2.86\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}+12\times10^{-3}\frac{\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\left(\frac{1}{3\ 513}-\frac{1}{2\ 260}\right)(p_2-10^5\ \text{Pa})>0$$

解之得:$p_2>1.5\times10^9\ \text{Pa}$

压力至少大于 1.5×10^9 Pa,才能实现石墨向金刚石的转化。

20. 某实际气体的状态方程为 $pV_m=RT+\alpha p$,式中 α 为常数,设有 1 mol 该气体,在温度为 T 的等温条件下,由 p_1 可逆地变到 p_2,试写出:$Q,W,\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A$ 及 ΔG 的计算表示式。

【思路探索】 题意的已知条件是恒温过程,即 $T=T_1=T_2$,p_1 和 p_2,所有热力学函数变化需表示成 p_1 和 p_2 以及 T 的函数。

【解题过程】 由题设状态方程得 $p=\dfrac{RT}{V_m-\alpha}=\dfrac{nRT}{V-n\alpha}$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V-n\alpha}\mathrm{d}V=-mRT\ln\frac{V_2-n\alpha}{V_1-n\alpha}=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

由 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$ 得 $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$

又因为 $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left[\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{nRT}{V-n\alpha}\right)\right]_V=\dfrac{nR}{V-n\alpha}$

所以$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V-n\alpha} - \frac{nRT}{V-n\alpha} = 0$

该气体在等温过程中，且题意所给方程无压力校正项，说明分子间的引力可忽略不计，等温膨胀时热力学能不变。

$$\Delta U = 0, Q = -W = nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1 = n(RT + \alpha p_2) - n(RT + \alpha p_1) = n\alpha(p_2 - p_1)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\alpha(p_2 - p_1) - nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

21. 在标准压力和298 K时，计算如下反应的$\Delta_r G_m^\ominus$(298 K)，从所得数值判断反应的可能性。

(1)$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$

(2)C(石墨)$+ 2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$

所需数据自己从热力学数据表上查阅。

【解题过程】 由教材附录中查出各种物质在25 ℃时的$S_m^\ominus$，$\Delta_f H_m^\ominus$、$\Delta_f G_m^\ominus$如下表所示：

	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$
$CH_4(g)$	186.264	−74.81	−50.72
$O_2(g)$	205.138	0	0
$CH_3OH(l)$	126.8	−238.66	−166.27
C(石墨)	5.740	0	0
$CO_2(g)$	213.74	−393.509	−394.359
CO(g)	197.674	−110.525	−137.168
$H_2(g)$	130.684	0	0

方法一：利用规定熵和标准摩尔生成焓计算：

(1)$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(CH_3OH, l, 298\ K) - S_m^\ominus(CH_4, 298\ K) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2, 298\ K)$$

$$= 126.8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 186.264\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - \frac{1}{2} \times 205.138\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$= -162.033 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH,l,298\ K) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_4,298\ K)$

$= (-238.66\ kJ \cdot mol^{-1}) - (-74.81\ kJ \cdot mol^{-1})$

$= -163.85\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta S_m^\ominus$

$= -163.85\ kJ \cdot mol^{-1} - 298\ K \times (-162.033\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$

$= -115.564\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(2)$C(石墨) + 2H_2 + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$

$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(CH_3OH,l,298\ K) - S_m^\ominus(C石墨,s,298\ K) - 2 \times S_m^\ominus(H_2,g,289\ K)$

$- \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2,g,298\ K)$

$= 126.8 - 5.740 - 2 \times 130.684 - \frac{1}{2} \times 205.138$

$= -242.877\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH,l,298\ K) = -238.66\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus$

$= -238.66\ kJ \cdot mol^{-1} - 298\ K \times (-242.877\ J \cdot mol^{-1},K^{-1})$

$= -166.28\ kJ \cdot mol^{-1}$

自发变化总是朝向自由能减少的方向进行，即 $\Delta_r G_m < 0$，$\Delta_r G_m(2) < \Delta_r G_m(1)$，反应(2) 发生的可能性大一些。

方法二：利用标准摩尔生成 Gibbs 函数计算：

(1)$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3OH(l)$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ K) = \Delta_r G_m^\ominus(CH_3OH,l,298\ K) - \Delta_r G_m^\ominus(CH_4,298\ K)$

$= (-166.27\ kJ \cdot mol^{-1}) - (-50.72\ kJ \cdot mol^{-1})$

$= -115.55\ kJ \cdot mol^{-1}$.

(2)$C(石墨) + 2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(CH_3OH,l,298\ K) = -166.27\ kJ \cdot mol^{-1}$

自发变化总是朝自由能减少的方向进行，反应(2) 发生的可能性大即 $\Delta_r G_m < 0$。

22. 计算下述催化加氢反应，在 298 K 和标准压力下的熵变。

$C_2H_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

已知 $C_2H_2(g)$、$H_2(g)$、$C_2H_6(g)$ 在 298 K 时的标准摩尔熵分别为 $200.8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$、$130.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 和 $229.5\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

【解题过程】 对于题意所给的此反应：

$C_2H_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(C_2H_6,g) - S_m^\ominus(C_2H_2,g) - 2S_m^\ominus(H_2,g)$

$= 229.60\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 200.94\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 2 \times 130.684\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$= -232.7\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

23. 若令膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$，试证明：

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}$$

证明：因为 $dU = TdS - pdV$，所以 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

又因为 $dH = TdS + Vdp$，所以 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

所以 $$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (1)$$

设 S 是 T、V 的函数，即 $S = f(T,V)$，则有：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

所以：$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

又因为 $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式和

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = T\frac{\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{-\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

所以左边 = 右边，本题得证。

24. 对 van der Walls 实际气体，试证明：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$

证明：由 van der Walls 方程：$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

可得：$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

则：$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad (1)$$

又因为 $dU = TdS - pdV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式可得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right) = \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

所以左边 = 右边，本题得证。

25. 对理想气体，试证明：

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}=-nR$$

证明：因为
$$dU = TdS - pdV$$

所以：
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T,\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p$$

又因为：
$$dH = TdS + Vdp$$

所以：
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

所以，
$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}=-\frac{pV}{T}=-nR$$

左边 = 右边，本题得证。

26. 在 600 K，100 kPa 压力下，生石膏的脱水反应为

$$CaSO_4\cdot 2H_2O(s)\longrightarrow CaSO_4(s)+2H_2O(g)$$

试计算：该反应进度为 1 mol 时的 $Q,W,\Delta V_m,\Delta H_m,\Delta S_m,\Delta A_m$ 及 ΔG_m。已知各物质在 298 K，100 kPa 的热力学数据为

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^{\ominus}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	$C_{p,m}(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
$CaSO_4\cdot 2H_2O(s)$	−2 021.12	193.97	186.20
$CaSO_4(a)$	−1 432.68	106.70	99.60
$H_2O(g)$	−241.82	188.83	33.58

【解题过程】 对于反应 $CaSO_4\cdot 2H_2O(s)\longrightarrow CaSO_4(s)+2H_2O(g)$

由题意可知，反应进度为 1 mol，即 $\Delta\xi = 1$ mol，则参加反应的 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 为 1 mol。

$$W = p(V_2-V_1) = pV(2H_2O,g) = nRT$$
$$= 2\ mol\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 600\ K = 9\ 977\ J$$

这里只是近似计算，忽略前后反应的固体体积，只考虑生成的 $H_2O(g)$ 的体积，并且把600 K 时水蒸汽看作是理想气体。

$$\Delta_r H_m(600\ K) = \Delta_r H_m(298\ K) + \int_{298\ K}^{600\ K}\sum_B \nu_B C_{p,m}dT$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m(600\ K) &= \Delta_r H_m^{\ominus}(CaSO_4,s) + 2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) - \Delta_f H_m^{\ominus}(CaSO_4\cdot 2H_2O,s)\\ &=-1\ 432.68\ kJ\cdot mol^{-1} + 2\times(-241.82\ kJ\cdot mol^{-1})\\ &\quad -(-2\ 021.12\ kJ\cdot mol^{-1})\\ &= 104.8\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial\Delta_r H_m^{\ominus}}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p = C_{p,m}(CaSO_4,s) + 2C_{p,m}(H_2O,g) - C_{p,m}(CaSO_4\cdot 2H_2O,s)$$

$$= (99.60 + 2 \times 33.58 - 186.20)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= -19.44\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\int_{\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})}^{\Delta_r H_m^\ominus(600\text{ K})} \text{d}\Delta_r H_m^\ominus = \int_{298\text{ K}}^{600\text{ K}} (-19.44\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})\text{d}T$$

所以：$\Delta_r H_m^\ominus(600\text{ K}) = 104.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 19.44 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times (600\text{ K} - 298\text{ K})$

$$= 98.93\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而等压条件下：$Q_p = \Delta H$，所以 $Q_p = 98.93\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9.977\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据热力学第一定律：$\Delta U = W + Q$

$\Delta U_m(600\text{ K}) = Q_p + W = 98.93\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9.77\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 108.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m(600\text{ K}) = \Delta_r S_m(298\text{ K}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)\text{d}T}{T}$$

$$\Delta_r S_m(600\text{ K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) + \int_{298\text{ K}}^{600\text{ K}} \sum_B \frac{\nu_B C_{p,m}(B)}{T}\text{d}T$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) = S_m^\ominus(CaSO_4, s) + 2S_m^\ominus(H_2O, g) - S_m^\ominus(CaSO_4 \cdot 2H_2O, s)$$
$$= (106.70 + 2 \times 188.83 - 193.97)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 290.39\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r C_p}{T}$$

$$\int_{\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K})}^{\Delta_r S_m^\ominus(600\text{ K})} \text{d}\Delta_r S_m^\ominus = \int_{298\text{ K}}^{600\text{ K}} \Delta_r C_p \frac{\text{d}T}{T}$$

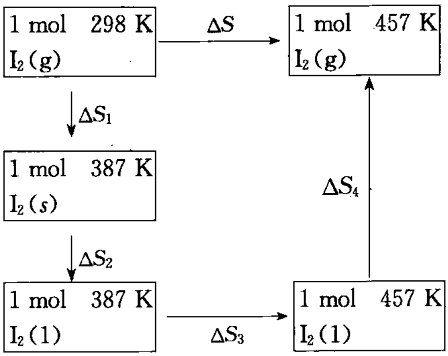
$$\Delta_r S_m^\ominus(600\text{ K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) - 19.44\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln\frac{600\text{ K}}{298\text{ K}}$$
$$= 290.39\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 13.60\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 276.79\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r A_m^\ominus(600\text{ K}) = \Delta_r U_m^\ominus(600\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(600\text{ K})$$
$$= 108.9 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 600\text{ K} \times 276.79\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= -57\ 174\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(600\text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(600\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(600\text{ K})$$
$$= 98\ 930\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 600\text{ K} \times 276.79\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= -67\ 144\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

27. 将 1 mol 固体碘 $I_2(g)$ 从 298 K，100 kPa 的始态，转变成 457 K，100 kPa 的 $I_2(g)$，计算在 457 K 时 $I_2(g)$ 的标准摩尔熵和过程的熵变。已知 $I_2(g)$ 在 298 K，100 kPa 时的标准摩尔熵为 $S_m(I_2, s, 298\text{ K}) = 116.14\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，熔点为 387 K，标准摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m(I_2, s) = 15.66\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。设在 298 ～ 387 K 的温度区间内，固体与液体碘的摩尔比定压热容分别为 $C_{p,m}(I_2, s) = 54.68\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，$C_{p,m}(I_2, l) = 79.59\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，碘在沸点 457 K 时的摩尔汽化焓为 $\Delta_{vap}H_m(I_2, l) = 25.52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

【解题过程】 在 100 kPa 下，碘从 298 K 固态升温到 457 K 的气态，其升温过程可以设计出如下的途径来完成：



$$\Delta S_{m,1}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}(s)}{T}dT=C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}=54.68\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times\ln\frac{387\ K}{298\ K}$$
$$=14.29\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{m,2}=\Delta_{fus}H_m^{\ominus}/T_1=15.66\times10^3\ J\cdot mol^{-1}/387\ K=40.47\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{m,3}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}(l)}{T}dT=C_{p,m(l)}\ln\frac{T_2}{T_1}=79.59\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times\ln\frac{457\ K}{387\ K}$$
$$=13.23\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{m,4}=\Delta_{vap}H_m^{\ominus}/T_b=25.52\times10^3\ J\cdot mol^{-1}/457\ K=55.84\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta S_{m,1}+\Delta S_{m,2}+\Delta S_{m,3}+\Delta S_{m,4}$$
$$=(14.29+40.47+13.23+55.84)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$=123.8\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_m=S_m(I_2,g,457\ K)-S_m(I_2,s,298\ K)$$
$$S_m(I_2,g,457\ K)=\Delta S_m+S_m(I_2,s,298\ K)$$
$$=(123.8+116.14)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$=239.9\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

28. 保持压力为标准压力，计算丙酮蒸气在 1 000 K 时的标准摩尔熵值。已知在 298 K 时丙酮蒸气的标准摩尔熵值 $S_m^{\ominus}(298\ K)=294.9\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，在 273 ～ 1 500 K 的温度区间内，丙酮蒸气的定压摩尔热容 $C_{p,m}^{\ominus}$ 与温度的关系式为

$$C_{p,m}^{\ominus}=[22.47+201.8\times10^{-3}(T/K)-63.5\times10^{-6}(T/K)^2]J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

【解题过程】 $S_m^{\ominus}(1\ 000\ K)=S_m^{\ominus}(298\ K)+\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}}{T}dT$

$$=S_m^{\ominus}+\int_{T_1}^{T_2}(\frac{22.47}{T}dT+201.8\times10^{-3}dT-63.5\times10^{-6}TdT)$$

$$=S_m^{\ominus}+22.47\ln\frac{T_2}{T_1}+201.8\times10^{-3}(T_2-T_1)-\frac{1}{2}\times63.5\times10^{-6}(T_2^2-T_1^2)$$

$$=294.9\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}+[22.47\times\ln\frac{1\ 000}{298}+201.8\times10^{3}\times(1\ 000-298)$$
$$-\frac{1}{2}\times63.5\times10^{-6}\times(1\ 000^2-298^2)]J\cdot K^{-1}mol^{-1}$$

$$=434.83\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}。$$

复习题参考答案

1. 指出下列公式的适用范围

(1) $\Delta_{\text{mix}}S=-R\sum\limits_{B}n_B\ln x_B$；

答：适用于理想气体的等温等压过程，并符合分体积定律，$x_B=\dfrac{V_B}{V_{总}}$，存在的每种气体的压力都相等，且等于气体的总压力。

(2) $\Delta S=nR\ln\dfrac{p_1}{p_2}+C_p\ln\dfrac{T_2}{T_1}=nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}+C_V\ln\dfrac{T_2}{T_1}$；

答：适用于非等温过程中熵的变化值，在计算一定量的理想气体由状态Ⅰ(p_1,V_1,T_1)改变到状态Ⅱ(p_2,V_2,T_2)时，可由两种可逆过程的加和而求得，等号两边是两种不同的分步计算方法。

(3) $dU=TdS-pdV$；

答：对于封闭系统只做体积功时适用。

(4) $\Delta G=\int Vdp$；

答：对于等温条件下，封闭系统只做体积功时适用。

(5) $\Delta S,\Delta A,\Delta G$ 作为判据时必须满足的条件。

答：熵判据：对于隔离系统或绝热系统，$dS\geqslant 0$；Helmholtz 自由能判据在等温等容下做其他功的条件下，若系统任其自然，则自发变化是朝 G 减少的方向进行，直至系统达到平衡。

2. 判断下列说法是否正确，并说明原因。

(1) 不可逆过程一定是自发的，而自发过程一定是不可逆的；

答：错。自发过程一定是不可逆过程，而并不是所有的不可逆过程都是自发的，有时需要环境对系统做功，才可进行不可逆过程。

(2) 凡熵增加过程都是自发过程；

答：错，熵判据使用是有条件的，隔离系统或绝热系统才适用。

(3) 不可逆过程的熵永不减少；

答：错，在隔离系统中，如果发生了不可逆变化，则熵增加。

(4) 系统达平衡时，熵值最大，Gibbs 自由能最小；

答：错。不应笼统的把全部定义为系统，在绝热系统或隔离系统，当系统达到平衡状态之后，熵值最大；在等温等压不做其他功的条件下，系统达到平衡后，Gibbs 自由能最小。

(5) 当某系统的热力学能和体积恒定时，$\Delta S<0$ 的过程不可能发生；

答：错，不完全正确，这种说法只适用于隔离系统且不做非膨胀功的条件下才可以成立。

(6) 某系统从始态经过一个绝热不可逆过程到达终态，现在要在相同的始、终态之间设计一个绝热可逆。

答：错。绝热不可逆过程 $\Delta S > 0$，绝热可逆过程 $\Delta S = 0$，熵是一个状态函数，由于两过程有同样的始态，同时 ΔS 值不同，则可以认为最终到达的终态的性质不同，故题中说法不能实现。

(7) 在一个绝热系统中，发生了一个可逆过程，系统从状态 1 变到了状态 2，不论用什么方法，系统再也回不到原来状态了；

答：对，在绝热系统中，从状态 1 到状态 2$\Delta S_{12} > 0$；而同样在该条件下，由状态 2 到状态 1$\Delta S_{21} > 0$，系统的熵永远增加，故系统再也回不到原来状态了。

(8) 理想气体的等温膨胀过程，$\Delta U = 0$，系统所吸的热全部变成了功，这与 Kelvin 的说法不符；

答：错。Kelvin 的说法是"不可能从单热源取出热使之完全变为功，而不发生其他变化"，理想气体等温膨胀过程中，$\Delta U = 0$，系统所吸的热全部变成了体积膨胀所做的体积功。这与 Kelvin 说法相符。

(9) 冷冻机可以从低温热源吸热放给高温热放给高温热源，这与 Clausius 的说法不符；

答：错。从低温热源吸热放给高热源的过程中，环境对低温热源做功。这一过程与 Clausius 说法"不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他的变化"相符。

(10) C_p 恒大于 C_V。

答：
$$\begin{aligned}C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial (U+pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

而 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$

所以此时 C_p 恒大于 C_V；

但 H_2O 在 277.15 K 时，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$，故 $C_p = C_V$ 故题中说法过于武断。

3. 指出下列过程中，$Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG 等热力学函数的变量哪些为零，哪些绝对值相等？

(1) 理想气体真空膨胀；

答：理想气体真空膨胀 $W = Q = \Delta U = \Delta H = 0$。

(2) 理想气体等温可逆膨胀；

答：理气等温可逆膨胀 $\Delta U = 0, \Delta H = 0; Q = W; \Delta G = \Delta A, \Delta S = 0$。

(3) 理想气体绝热节流膨胀；

答：理气节流膨胀 $\Delta H = 0, \Delta U = 0$。

(4) 实际气体绝热可逆膨胀；

答：实际全体绝热可逆 $Q = \Delta S = \frac{Q}{T} = 0, \Delta U = Q + W = W$。

(5) 实际气体绝热节流膨胀；

答：实际气体绝热节流 $Q_V = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$。

(6) $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在绝热钢瓶中发生反应生成水；

答：恒容过程 $\Delta H = 0, \Delta A = -W_R = Q_V$。

(7) $H_2(g)$ 和 $Cl_2(g)$ 在绝热钢瓶中发生反应生成 $HCl(g)$；

答：$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ 体积与压力不变，$\Delta H = Q - \Delta H, W = 0, \Delta A = \Delta G$。

(8) $H_2O(l, 373\ K, 101\ kPa) \rightleftharpoons H_2O(g, 373\ K, 101\ kPa)$；

答：$\Delta A = -W_R, \Delta G = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$。

(9) 在等温、等压、不作非膨胀功的条件下，下列反应达到平衡

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

答：$\Delta U = 0, \Delta H = Q_p, \Delta A = \Delta G$。

(10) 绝热、恒压、不作非膨胀功的条件下，发生了一个化学反应。

答：$Q = 0, \Delta U = W$。

4. 将下列不可逆过程设计为可逆过程。

(1) 理想气体从压力为 p_1 向真空膨胀为 p_2；

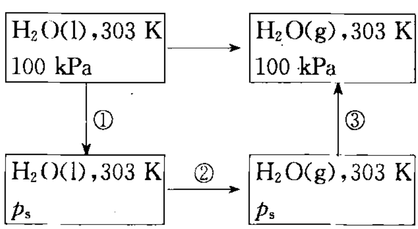
答：$\boxed{p_1} \xrightarrow{[T]} \boxed{p_2}$ 等温可逆膨胀

(2) 将两块温度分别为 T_1, T_2 的铁块（$T_1 > T_2$）相接解，最后终态温度为 T；

答：以无限小且无限缓慢的速度 dT 降温，最终达到 T 的终态，则此过程为可逆过程。

(3) 水真空蒸发为同温、同压的气，设水在该温度时的饱和蒸气压为 p_s

答：



经过 ① 等温可逆降压 ② 等温等压相变 ③ 等温可逆升压。

(4) 理想气体从 p_1, V_1, T_1 经不可逆过程达到 p_2, V_2, T_2，可设计几条可逆路线，画出示意图。

答：可有以下几种途径的可逆路线，从状态 I$(p_1 V_1)$ 到状态 II$(p_2 V_2 T_2)$，过程见图 3-4 所示

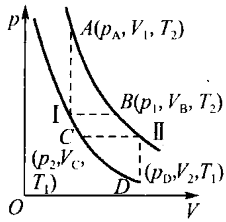


图 1-11

① $Ⅰ(p_1,V_1,T_1) \xrightarrow{\text{等容可逆}} A(p_A,V_1,T_2) \xrightarrow{\text{等温可逆}} Ⅱ(p_2,V_2,T_2)$

② $Ⅰ(p_1,V_1,T_1) \xrightarrow{\text{等压可逆}} B(p_1,V_B,T_2) \xrightarrow{\text{等温可逆}} Ⅱ(p_2,V_2,T_2)$

③ $Ⅰ(p_1,V_1,T_1) \xrightarrow{\text{等温可逆}} C(p_2,V_C,T_1) \xrightarrow{\text{等压可逆}} Ⅱ(p_2,V_2,T_2)$

④ $Ⅰ(p_1,V_1,T_1) \xrightarrow{\text{等温可逆}} D(p_D,V_2,T_1) \xrightarrow{\text{等容可逆}} Ⅱ(p_2,V_2,T_2)$

5. 判断下列恒温、恒压过程中，熵值的变化，是大于零，小于零还是等于零，为什么？

(1) 将食盐放入水中；

答：盐溶解于水中，为放热过程 $Q<0$，$dS \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\partial Q_R}{T}$，$\Delta S<0$。

(2) $HCl(g)$ 溶于水中生成盐酸溶液；

答：同理，$HCl(g)$ 溶于水，$Q<0$，$\Delta S<0$。

(3) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g)+HCl(g)$；

答：此化学反应过程为吸热过程 $Q>0$，$\Delta S>0$。

(4) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$；

答：此化学反应过程为放热过程 $Q<0$，$\Delta S<0$。

(5) $1\ dm^3(N_2,g)+1\ dm^3(Ar,g) \longrightarrow 2\ dm^3(N_2+Ar,g)$；

答：$\Delta S=\Delta S_{N_2}+\Delta S_{Ar}=R\ln\frac{2V}{V}+R\ln\frac{2V}{V}=2R\ln\frac{2V}{V}>0$。

(6) $1\ dm^3(N_2,g)+1\ dm^3(Ar,g) \longrightarrow 1\ dm^3(N_2+Ar,g)$；

答：两气体的始态，经态未发生改变 $\Delta S=0$。

(7) $1\ dm^3(N_2,g)+1\ dm^3(N_2,g) \longrightarrow 2\ dm^3(N_2,g)$；

答：同种气体等温等压下压缩，前后状态未发生改变 $\Delta S=0$。

(8) $1\ dm^3(N_2,g)+1\ dm^3(N_2,g) \longrightarrow 1\ dm^3(N_2,g)$。

答：$\Delta S=nR\ln\frac{V}{2V}=2R\ln\frac{1}{2}<0$。

6. (1) 在 298 K 和 100 kPa 时，反应 $H_2O(l) \longrightarrow H_2(g)\ \frac{1}{2}O_2(g)$ 的 $\Delta_rG_m>0$，说明该反应不能自发进行，但在实验室内常用电解水的方法制备氢气，这两者有无矛盾？

(2) 请将 Carnot 循环分别表达在以如下坐标表示的图上：

$$T-p, T-S, S-V, U-S, T-H$$

答：(1) 这两者没有矛盾，$H_2O(l) \longrightarrow H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 是指在隔离系统内，不做其他非膨胀功的条件下，$\Delta_r G_m > 0$。实验室内用电解水的方法制备氢气，这个过程中存在电流做功的电功形式，这一反应不是自发进行的。

(2)Carnot 循环表达坐标如图 3-5

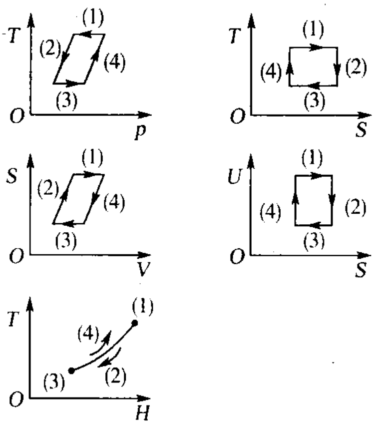


图 3-5

第 4 章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 多组分热力学系统
  - 多组分系统的组成
    - 定义
    - 多组分系统组成的表示方法
      - B 的质量浓度 ρ_B
      - B 的质量分数 w_B
      - B 的摩尔分数 x_B
  - 偏摩尔量
    - 定义及定义式
    - 加和公式
    - 求法
      - 解析法
      - 图解法
        - 截矩法
        - 切线法
  - 化学势的定义及其应用
    - 气体混合物
      - 理想气体
      - 实际气体:逸度和逸度因子的求法
    - 稀溶液
      - 稀溶液的两个经验定律:拉乌尔定律和亨利定律
      - 理想液态混合物的化学势及通性
      - 理想稀溶液的化学势
  - 稀溶液的依数性
    - 凝固点降低
    - 沸点升高
    - 渗透压

【本章内容小结】

1. 多组分系统

两种或两种以上的物质(或称为组分)所形成的系统称为多组分系统。

2. 在均相的混合物中,任一组分 B 的浓度表示方法

(1)B 的质量浓度 ρ_B

$$\rho_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} m(B)/V$$

(2) B 的质量分数 w_B

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{m(B)}{\sum_A m_A}$$

(3) B 的浓度(或者 B 的物质的量浓度)

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{n_B}{V}$$

(4) B 的摩尔分数

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

3. 偏摩尔量

偏摩尔量的含义是:在等温、等压条件下,在大量的定组成系统中,加入单位物质的量的 B 物质所引起广度性质 Z 的变化值。

定义式:$Z_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} (\frac{\partial Z}{\partial n_B})_{T,p,n_C(C\neq B)}$

其中 Z 为广度量,如 V 、U 、S……

4. 偏摩尔量的加和公式

$$Z = \sum_{B=1}^{k} n_B Z_B$$

5. 常见的偏摩尔量的定义式

(1)$V_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$ (2)$U_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$

(3)$H_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$ (4)$S_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$

(5)$A_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$ (6)$G_B \stackrel{\text{def}}{=\!=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$

6. Gibbs-Duhem 公式(吉布斯 — 杜亥姆方程)

在等温、等压下

即 $\sum_{B=1}^{k} n_B \mathrm{d}Z_B = 0$

7. 偏摩尔量间的关系

广度热力学量间原有的关系,在它们取了偏摩尔量后,依然存在。

例:$H = U + pV \Rightarrow H_B = U_B + pV_B$;$A = U - TS \Rightarrow A_B = U_B - TS_B$;

$$G=H-TS\Rightarrow G_B=H_B-TS_B;\cdots$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T-V\Rightarrow\left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_{T,n_B}=V_B;\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S;\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_{p,n_B}=-S_B\cdots$$

8. 化学势

在多组分系统中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成系统各物的物质的量有关，所以要在基本公式中增加组成这个变量

$$\mu_B=\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C(c\neq B)}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C(C\neq B)}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)}$$

通常实验都是在等温、等压下进行，所以如不特别指明，化学势就是指偏摩尔Gibbs自由能。

$$\mu_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$$

9. 多组分系统的热力学基本公式应表示为

$$dU=TdS-pdV+\sum_B\mu_B dn_B$$

$$dH+TdS+Vdp+\sum_B\mu_B dn_B$$

$$dG=-SdT+Vdp+\sum_B\mu_B dn_B$$

$$dA=-SdT-pdV+\sum_B\mu_B dn_B$$

10. 组分B在α,β两相中，达平衡的条件时该组分在两相中的化学势相等。

$$\mu_B^\alpha=\mu_B^\beta$$

11. 自发变化的方向是组分B从化学势高的β相转移到化学势较低的α相。

12. 化学势与压力的关系

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C}=V_B$$

13. 化学势与温度的关系

$$\left(\frac{\partial U_B}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_c}=-S_B$$

14. 理想气体及其混合物的化学势

(1) 单个理想气体化学势的表达式

$$\mu(T,p)=\mu^\ominus(T,p^\ominus)+RT\ln\frac{p}{p^\ominus}$$

(2) 理想气体混合物中气体B的化学势表示式

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus}$$

$p_B=px_B$ 为B的分压

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln\frac{p}{p^\ominus}+RT\ln x_B=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$$

$\mu_B^*(T,p)$ 是纯气体B在指定T,p时的化学势，显然这不是标准态。

15. 逸度:可看作是有效压力。

$$f = p\gamma$$

γ称为逸度因子,或逸度系数

16. 真实气体混合物中任一组分 B 的化学势

$$\mu(T,p) = \mu^{\ominus}(T) + RT\ln\left(\frac{p\gamma}{p^{\ominus}}\right) = \mu^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{f}{p^{\ominus}}$$

17. Raoult(拉乌尔)定律

(1) 定温下,在稀溶液中,溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的摩尔分数 x_A

$$p_A = p_A^* x_A$$

其中,p_A^* 为纯溶剂 A 的饱和蒸气压,p_A 为稀溶液中溶剂 A 的饱和蒸气分压,x_A 为稀溶液中 A 的摩尔分数。

(2) 如果溶液中只有 A,B 两个组分,$x_A + x_B = 1$

$$p_A = p_A^*(1 - x_B)$$

即溶剂蒸气压的降低值与纯溶剂蒸气压之比等于溶质的摩尔分数。

18. Henry(亨利)定律

在一定温度和平衡状态下,气体在液体里的溶解度(用物质的量分数 x 表示)与该气体的平衡分压 p 成正比。

$$p_B = k_{x,B}x_B \quad x_B = \frac{p_B}{k_{x,B}}$$

19. 理想液态混合物

定义:其任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物。

$$p_B = p_B^* x_B$$

其中,$0 \leqslant x_B \leqslant 1$,B 为任一组分。

20. 理想液态混合物中任一组分的化学势

$$\mu_B(\text{l}) = \mu_B^*(\text{l}) + RT\ln(x_B)$$

其中,$\mu_B^*(\text{l})$ 为纯液体 B 在温度 T、压力 p 下的化学势。

21. 理想液态混合物的混合性质

①$\Delta_{\text{mix}}V = 0$;

②$\Delta_{\text{mix}}H = 0$;

③$\Delta_{\text{mix}}S = -(\sum_B n_B)R\sum_B x_B\ln(x_B)$;

④$\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta_{\text{mix}}S$

22. 理想稀溶液

有两个组分组成一溶液,在一定的温度和压力下,在一定的浓度范围内,溶剂遵守 Raoult 定律,溶质遵守 Henry 定律,这种溶液称为理想稀溶液。

(1) 溶剂的化学势

$$\mu_A(T,p) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A$$

(2) 溶质的化学势

① 浓度用摩尔分数表示:$p_B = k_{x,B}x_B$

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$$

② 浓度用质量摩尔浓度表示：$p_B=k_{m,B}m_B$

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{k_{m,B}\cdot m^{\ominus}}{p^{\ominus}}+RT\ln\frac{m_B}{m^{\ominus}}=\mu_B^{\square}(T,p)+RT\ln\frac{m_B}{m^{\ominus}}$$

$\mu_B^{\square}(T,p)$ 是 $m_B=m^{\ominus}=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，又服从 Henry 定律假想态的化学势。

③ 浓度用物质的量浓度表示：$p_B=k_{c,B}c_B$

$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln\frac{k_{c,B}\cdot c^{\ominus}}{p^{\ominus}}+RT\ln\frac{c_B}{c^{\ominus}}=\mu_B^{\triangle}(T,p)+RT\ln\frac{c_B}{c^{\ominus}}$$

$\mu_B^{\triangle}(T,p)$ 是 $c_B=c^{\ominus}=1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，又服从 Henry 定律假想态的化学势。

23. **分配定律**

在一定温度与压力下，当溶质B在两种共存的不互溶的液体 α、β 间达到平衡时，若B在 α、β 两相分子形式相同，且形成理想稀溶液，则B在两相中浓度之比为一常数，即分配系数。

$$K=\frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)},K=\frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)}$$

24. **稀溶液的依数性**

指定溶剂的类型和数量后，这些性质只取决于所含溶质粒子的数目，而与溶质的本性无关。

25. **依数性的表现**

(1) 凝固点降低：(条件：溶质不与溶剂形成固态溶液，仅溶剂以纯固体析出)

$$\Delta T_f=k_f m_B \qquad k_f=\frac{R(T_f^*)^2M_A}{\Delta_{fus}H_{m,A}^{\ominus}}$$

(2) 沸点升高：(条件：溶质不挥发)

$$\Delta T_b=k_b m_B \qquad k_b=\frac{R(T_b^*)^2M_A}{\Delta_{vap}H_{m,A}^{\ominus}}$$

(3) 渗透压：$\Pi V=n_B RT$

26. **柯诺瓦洛夫规**

(1) 柯诺瓦洛夫第一规则

如果$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial y_A}\right)_T=0$，即在总压-组成图($p$-$x$ 图)上，相当于曲线的最高或最低点。这时 $y_A=x_A$，即气液两相组成相同(是恒沸混合物)，这称为柯诺瓦洛夫第一规则。

(2) 柯诺瓦洛夫第二规则

若$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial y_A}\right)_T>0$ 则$(y_A-x_A)>0$

也就是气相中A组分的摩尔分数增加使总蒸气压也增加，则气相中的A浓度大于液相中的A浓度。

同理，若$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial y_A}\right)_T<0$ 则$(y_A-x_A)<0$

也就是气相中A组分的摩尔分数增加使总蒸气压下降，则气相中的A浓度小于液相中的A浓度。

27. **活度与活度因子**

对于非理想的液态混合物，$\frac{p_B}{p_B^*}=y_{x,B}=\gamma_{x,B}x_B$

$\mu_B=\mu_B^*(T,p)+RT\ln(\gamma_{x,B}x_B)$，则定义：$a_{x,B}=\gamma_{x,B}x_B \quad \lim\limits_{x_B\to1}\gamma_{x,B}=\lim\limits_{x_B\to1}\left(\frac{a_{x,B}}{x_B}\right)=1$

$a_{x,B}$ 称为用摩尔分数表示的相对活度，简称活度，是量纲一的量。

$\gamma_{x,B}$ 称为活度因子，表示实际混合物中，B 组分的摩尔分数与理想混合物的偏差，也是量纲一的量。

所以化学势可表示为：$\mu_B=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_{x,B}$

经典例题解析

例 1 在稀溶液中，若溶剂服从拉乌尔定律，则在相同浓度范围内溶质服从亨利定律。

【思路探索】 拉乌尔定律 $p_A=p_A^*x_A$ 的适用条件是稀溶液，也就是溶剂A的浓度趋近于1，即 $x_A\to1$，对 $p_A=p_A^*x_A$ 的两边对 x_A 取微分，可以得到$\frac{\partial\ln p_A}{\partial\ln x_A}=1$，结合杜亥姆 - 马居尔公式$\left(\frac{\partial\ln p_A}{\partial\ln x_A}\right)_T=\left(\frac{\partial\ln p_B}{\partial\ln x_B}\right)_{T,p}$ 即可证明。

【解题过程】 设在气相中恒温通入惰性气体以保持系统总压不变，则溶剂 A 的饱和蒸气压 p_A^* 是常数，若溶剂 A 在浓度 $x_A\to1$ 的范围内服从拉乌尔定律 $p_A=p_A^*x_A$，则

$$\ln p_A=\ln p_A^*+\ln x_A$$

两边对 x_A 微分得 $\quad\left(\frac{\partial\ln p_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial\ln x_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}$

即$\frac{\partial\ln p_A}{\partial\ln x_A}=1$ 将此式代入杜亥姆 - 马居尔公式$\left(\frac{\partial\ln p_A}{\partial\ln x_A}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial\ln p_B}{\partial\ln x_B}\right)_{T,p}$

得$\left(\frac{\partial\ln p_B}{\partial\ln x_B}\right)_{T,p}=1$ 或 $\mathrm{d}\ln p_B=\mathrm{d}\ln x_B$

在相同浓度范围内，对溶质 B 为 $x_B\to0$ 范围内不定积分得

$$\ln p_B=\ln x_B+C \text{ 即 } p_B=kx_B$$

所以在相同浓度范围内服从亨利定律。

例 2 在 473.15 K、1013.25 kPa 时，设 NH_3 气服从范德华方程式，范德华气体常数 $a=0.423\ \mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-1}}$，$b=3.71\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$，求气体的逸度。

【思路探索】 根据范德华方程式$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$，由题意所给条件求出 V_m，然后将非理想气体混合物任意组分的化学势公式 $\mu=\mu^\ominus+RT\ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right)$ 进行复杂的变形整理，将范德华方程式进行变形，二者结合即可求出逸度 f 的表达式。

【解题过程】 $\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad d\mu = V_m dp$

因为 $\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{f}{p^{\ominus}}\right)$

所以 $d\mu = RT d\ln(f/p^{\ominus})$，积分可得

$$\int_{f^*}^{f} RT d\ln\frac{f}{p^{\ominus}} = V_m dp$$

$$RT\ln\frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^{p} V_m dp$$

$$\int_{p^*}^{p} V_m dp = pV_m\Big|_{p^*V_m}^{pV_m} - \int_{V_m^*}^{V_m} pdV = pV_m - p^*V_m^* - \int_{V_m^*}^{V_m} pdV$$

在上式中 V^* 是在 $p^* \to 0$ 时的体积，这时的气体具有理想气体的性质，因此 $p^*V_m^* = RT$。

则上式为： $\int_{p^*}^{p} V_m dp = pV_m - RT - \int_{V_m^*}^{V_m} pdV$

根据范德华方程式 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$；则 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

所以 $pV_m - RT = RT\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT = RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$

所以 $RT\ln\frac{f}{f^*} = RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - \int_{V_m^*}^{V_m}\left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)dV$

$$= RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT\ln\frac{V_m - b}{V_m^* - b} - a\left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m^*}\right)$$

因为 $p^* \to 0$ 时 $f^* = p^* \quad V^* = \infty$

所以上式为 $RT\ln\frac{f}{f^*} = RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT\ln\frac{V_m - b}{V_m^*} - \frac{a}{V_m}$

$$RT\ln f = RT\ln p^* + RT\frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{V_m} - RT\ln\frac{V_m - b}{V_m^*}$$

$$\ln f = \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} + \ln\frac{p^*V_m^*}{V_m - b}$$

$$\ln f = \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} + \ln\frac{RT}{V_m - b}$$

当 NH_3 的 $T = 473.15\ K$，$p = 1\,013.25\ kPa$ 时，NH_3 的摩尔体积为

$$\left(1\,013\,250\ Pa + \frac{0.432\ Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}}{V_m^2}\right)(V_m^2 - 3.71\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1})$$

$$= 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 473.15\ K$$

解之得 $V_m = 3.81\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$ 则代入上式可得

$$f = \exp\left[\frac{3.71\times10^{-5}}{3.81\times10^{-3} - 3.71\times10^{-5}} - \frac{2\times0.423}{8.314\times47\,315\times3.81\times10^{-3}} + \ln\frac{8.314\times47315}{3.81\times10^{-3} - 3.71\times10^{-5}}\right]Pa$$

$$= 9.95\times10^{5}\ Pa$$

例 3　某非挥发性溶质的水溶液是理想稀溶液，该溶液在 270.2 K、101.3kPa 时与纯冰平衡共存，求该溶液在 298.2 K 时的蒸气压和渗透压，已知冰的摩尔熔化热为 6.008 kJ·mol^{-1}，298.2 K 时水的蒸气压为 3.160 kPa。

【思路探索】　根据稀溶液的依数性中水的凝固点降低常数的公式，结合理想气体的状态方程套用公式直接求解。

【解题过程】　水的凝固点降低常数

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus}H_m} = \left(\frac{8.314 \times 273.15^2 \times 18.02 \times 10^{-3}}{6.008 \times 10^3}\right) \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$= 1.861 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}$$

$$m_B = \frac{\Delta T}{k_f} = \left(\frac{273.15 - 270.2}{1.861}\right) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.59 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x_B = \frac{1.59}{1.59 + 1\,000/18.02} = 0.028$$

溶液的蒸气压 $p_A = p^* x_A = p^*(1 - x_B) = 3.160 \text{ kPa} \times (1 - 0.028) = 3.072 \text{ kPa}$

稀溶液中忽略加入溶质后溶液体积的变化，1 kg 水体积为 1 dm^3。

溶液的渗透压为 $\Pi = cRT = \frac{n_B}{V}RT$

$$= \frac{1.59 \text{ mol}}{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}$$

$$= 3.94 \times 10^6 \text{ Pa}$$

例 4　A、B根据两种纯液体形成理想溶液，在 80 ℃、容积为 15 dm^3 的真空容器中，加入 0.3 mol A 和 0.5 mol B，并处于气液两相平衡。已知该平衡系统的压力为 102.656 kPa，液相中物质 B 摩尔分数 $x_B = 0.55$。

假设气体为理想气体，容器中液相所占的体积与气相的体积比可忽略不计。试求两纯液体在 80 ℃ 时的饱和蒸气压 p_A^* 及 p_B^*。

【思路探索】　因气体可视为理想气体，故可利用理想气体状态方程 $pV = nRT$，求出气相量 n_g 和液相量 n_l，再根据液相组成 $x_B = 0.55$，求出气相组成 y_A，并利用 Raoult 定律和 Dalton 分压定律计算 p_A^*。

【解题过程】　据理想气体状态方程，

$n_g = pV/RT = [102.656 \times 15/(8.314 \times 353.15)] \text{ mol} = 0.524\,4 \text{ mol}$

$n_l = (0.3 + 0.5 - 0.524\,4) \text{ mol} = 0.275\,4 \text{ mol}$

因液相中 $x_A = 1 - x_B = 0.45$

所以 $n_{l,A} = 0.275\,4 \times 0.45 \text{ mol} = 0.123\,9 \text{ mol}$

$n_{g,A} = (0.3 - 0.123\,9) \text{ mol} = 0.176\,1 \text{ mol}$

$y_A = n_{g,A}/n_g = 0.176\,1/0.524\,4 = 0.335\,8$

根据 Raoult 定律和 Dalton 分压定律，必有

$p_A = p_A^* x_A = p y_A$

$p_A^* = p y_A / x_A = (102.656 \times 0.335\,8/0.45) \text{ kPa} = 70.60 \text{ kPa}$

$p_B^* = (p - p_A)/x_B = p(1 - y_A)/x_B$

$= \{102.656 \times (1-0.335\ 8)/0.55\}\text{kPa} = 124.0\ \text{kPa}$

例 5 0 ℃时，1.00 kg 的水中能溶解 810.6 kPa 下的 $O_2(g)$ 0.057 kg。在相同温度下，若氧气的平衡压力为 202.7 kPa，1.00 kg 的水中能溶解氧多少克？

【思路探索】 本题考察的是亨利定律的应用，"在一定温度和平衡状态下，气体在液体里的溶解度(用摩尔分数表示)和该气体的平衡分压成正比"。$p_B = k_{x,B} \cdot x_B$，$k_{x,B}$ 为亨利系数，在定温下是恒定的。故可以用亨利定律在两种情况写出两个等式，两式相比即可消去 $k_{x,B}$，即可求解，当然也可以先求出 $k_{x,B}$，然后再求解。

【解题过程】 解法一：0 ℃ 时在 1.00 kg 的水中

$p_1(O_2) = 810.6\ \text{kPa}, m_1(O_2) = 0.057 \times 10^{-3}\ \text{kg}$

$p_2(O_2) = 202.7\ \text{kPa}, m_2(O_2) = ?$

在 0 ℃ 的常压下氧气在 1.00 kg 水中溶解的质量服从亨利定律，即

$$p_1(O_2) = km_1(O_2) \tag{1}$$

$$p_2(O_2) = km_2(O_2) \tag{2}$$

将(2) 式除以(1) 式可得

$$\begin{aligned} m_2(O_2) &= \{p_2(O_2)/p_1(O_2)\}m_1(O_2) \\ &= (202.7/810.6) \times 0.057 \times 10^{-3}\ \text{kg} \\ &= 0.014\ 25 \times 10^{-3}\ \text{kg} \end{aligned}$$

此题的另一解法：先求出亨利系数 $k_b(O_2)$

$$m(H_2O) = 1.00\ \text{kg}, M(O_2) = 32.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据亨利定律

$$p_1(O_2) = k_b(O_2)b_1(O_2)$$

$$b_1(O_2) = m_1(O_2)/\{M(O_2)m(H_2O)\}$$

$$\begin{aligned} k_b(O_2) &= p_1(O_2)/b_1(O_2) \\ &= p_1(O_2)M(O_2)m(H_2O)/m_1(O_2) \\ &= 810.6\ \text{kPa} \times 32.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00\ \text{kg}/0.057 \times 10^{-3}\ \text{kg} \\ &= 455.07 \times 10^3\ \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_2(O_2) &= p_2(O_2)/k_b(O_2) \\ &= \{202.7/(455.07 \times 10^3)\}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_2(O_2) &= b_2(O_2)M(O_2)m(H_2O) \\ &= (4.454\ 3 \times 10^{-4} \times 32.0 \times 10^{-3} \times 1)\ \text{kg} \\ &= 0.014\ 25 \times 10^{-3}\ \text{kg} \end{aligned}$$

显然，若先求出亨利系数 $k_b(O_2)$，再求 $m_2(O_2)$，这种方法要比前一方法麻烦得多。

例 6 A 与 B 形成理想溶液，在 320 K 溶液 Ⅰ 中含 3 mol 和 1 mol B，总蒸气压为 5.33×10^4 Pa，再加入 2 mol B 形成溶液 Ⅱ，总蒸气压为 6.13×10^4 Pa，试求：

(1) 纯液体的蒸气压 p_A^* 与 p_B^*；

(2) 理想溶液 Ⅰ 的平衡气相组成；

(3) 理想溶液 Ⅰ 的 $\Delta_{mix}G$；

(4) 若在溶液 Ⅱ 中再加入 3 mol B 形成理想溶液 Ⅲ，其总蒸气压为多少？

【思路探索】 根据 Raoult 定律套用公式，列出一个关于 p_A^* 和 p_B^* 的方程组直接

求解，$\Delta_{mix}G$ 的求解根据理想液态混合物的通性 $\Delta_{mix}G = RT\sum_B n_B \ln x_B$ 直接代入数据求解。

【解题过程】 (1) 设 $x = p_A^*$　$y = p_B^*$

溶液 Ⅰ 的组成：$x_{A,1} = \dfrac{3}{4}$；$x_{B,1} = \dfrac{1}{4}$

溶液 Ⅱ 的组成：$x_{A,2} = \dfrac{1}{2}$；$x_{B,2} = \dfrac{1}{2}$

根据 Rault 定律可得下列方程组：

$$\begin{cases} \dfrac{3}{4}x + \dfrac{1}{4}y = 5.33 \times 10^4 \\ \dfrac{1}{2}x + \dfrac{1}{2}y = 6.13 \times 10^4 \end{cases}$$

解得：　$x = 4.53 \times 10^4$　$y = 7.73 \times 10^4$

所以　$p_A^* = 4.53 \times 10^4\ \text{Pa}$　$p_B^* = 7.73 \times 10^4\ \text{Pa}$

(2) 对溶液 Ⅰ：根据 Rault 定律可得

$$p_A = 4.53 \times 10^4 \times \frac{3}{4} = 3.40 \times 10^4\ \text{Pa}$$

$$p_B = 7.73 \times 10^4 \times \frac{1}{4} = 1.93 \times 10^4\ \text{Pa}$$

所以
$$x_A^R = \frac{3.40 \times 10^4}{5.33 \times 10^4} = 0.638 = 63.8\%$$

$$x_B^R = 1 - x_A^R = 0.362 = 36.2\%$$

(3) 根据理想液态混合物的通性可得，溶液 Ⅰ 混合过程的 $\Delta_{mix}G$ 为：

$$\Delta_{mix}G = RT\sum_i n_i \ln x_i = 8.314 \times 320 \times \left(3 \times \ln\frac{3}{4} + \ln\frac{1}{4}\right)$$
$$= 5\ 984\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) 溶液 Ⅲ 的组成为：

$n_A = 3\ \text{mol}$；$n_B = 1 + 2 + 3 = 6\ \text{mol}$

$x_A = \dfrac{3}{9} = \dfrac{1}{3}$；$x_B = \dfrac{2}{3}$

所以 $p_{总} = 4.53 \times 10^4 \times \dfrac{1}{3} + 7.73 \times 10^4 \times \dfrac{2}{3} = 6.66 \times 10^4\ \text{Pa}$

例 7　某二元溶液拥有下面的化学势等温式：

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln x_1 + \omega x_2^2 \qquad \mu_2 = \mu_2^* + RT\ln x_2 + \omega x_1^2$$

式中系数 ω 为与温度、压力无关的常数，当 $n_1 + n_2 = 1\ \text{mol}$ 时，试求：

(1) 组分 1 和组分 2 的活度因子 γ_1 和 γ_2 与 ω 的关联式；

(2) 诸混合热力学变量 $\Delta_{mix}G$，$\Delta_{mix}S$，$\Delta_{mix}V$ 和 $\Delta_{mix}H$；

(3) 超额函数 G^E，H^E，S^E 和 μ^E；

(4) 从上述推算分析该真实溶液属于什么性质溶液；

(5) 在 298 K 时，苯和 CCl_4 形成正规溶液，实验测得 $\omega = 324\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$，若苯（组分

1) 和 CCl_4(组分2) 以等物质的量浓度混合，试算该溶液的 $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}S$, $\Delta_{mix}V$, $\Delta_{mix}H$ 和活度因子 γ_1 和 γ_2。

【思路探索】 (1) 以 Raoult 定律为基准，写出二元溶液中两组分的化学势的等温式，与题意所给化学势等温式联合变形，即可求得活度因子 γ_1 和 γ_2 与 ω 的关系式。

(2) 对于非理想溶液，尽管引入了活度，但是化学势仍然保留理想溶液化学势的表示形式。各热力学变量的求解直接套用公式即可求解。

(3) 直接套超额函数中的各定义式求解。

(4) 和(5) 直接利用前三步的结论进行求解。

【解题过程】 (1) 真实溶液各组分化学势等温式，当选取以 Raoult 定律为基准时，表达式为

$$\mu_1 = \mu_1^*(T) + RT\ln(\gamma_1 x_1) \qquad \mu_2 = \mu_2^*(T) + RT\ln(\gamma_2 x_2)$$

对照题意给的化学势等温式：

$$\mu_1 = \mu_1^*(T) + RT\ln x_1 + \omega x_2^2 \qquad \mu_2 = \mu_2^*(T) + RT\ln x_2 + \omega x_1^2$$

对比两组式子，得到 ω 与活度系数 γ_1 和 γ_2 的关系式为

$$RT\ln\gamma_1 = \omega x_2^2, \gamma_1 = \exp\left(\frac{\omega x_2^2}{RT}\right) \qquad RT\ln\gamma_2 = \omega x_1^2, \gamma_2 = \exp\left(\frac{\omega x_1^2}{RT}\right)$$

(2) 诸混合热力学变量：

$$\Delta_{mix}G = \sum n_B\mu_B - \sum n_B\mu_B^* = \sum n_B(\mu_B - \mu_B^*)$$

$$= RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) + \omega(n_1 x_2^2 + n_2 x_1^2) \tag{1}$$

上式中：$\omega(n_1 x_2^2 + n_2 x_1^2) = \omega\left[\frac{n_1 n_2^2}{(n_1+n_2)^2} + \frac{n_2 n_1^2}{(n_1+n_2)^2}\right]$

$$= \omega\frac{n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2}(n_1+n_2) = \omega x_1 x_2 \tag{2}$$

(因为 $n_1 + n_2 = 1$ mol)

将(2) 式代入(1) 式得

$$\Delta_{mix}G = RT(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2) + \omega x_1 x_2$$

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta_{mix}G\right)_p = -R(n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2)$$

$$\Delta_{mix}V = \left(\frac{\partial}{\partial p}\Delta_{mix}G\right)_T = 0$$

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S = \omega x_1 x_2$$

(3) 超额函数：

$$G^E = \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id} = RT\sum n_B\ln\gamma_B$$

$$= RT(n_1\ln\gamma_1 + n_2\ln\gamma_2) = RT\left(n_1\frac{\omega x_2^2}{RT} + n_2\frac{\omega x_1^2}{RT}\right)$$

$$= \omega\left[\frac{n_1 n_2{}^2}{(n_1+n_2)^2} + \frac{n_2 n_1^2}{(n_1+n_2)^2}\right]$$

$$= \omega\frac{n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2}(n_1+n_2)$$

$$= \omega x_1 x_2 (\text{因为 } n_1 + n_2 = 1\text{ mol})$$

或 $G^{E}=\Delta_{mix}G^{re}-\Delta_{mix}G^{id}$

$=[RT(n_1\ln x_1+n_2\ln x_2)+\omega x_1x_2]-RT(n_1\ln x_1+n_2\ln x_2)$

$=\omega x_1x_2$

$$H^{E}=\Delta_{mix}H^{re}-\Delta_{mix}H^{id}=\omega x_1x_2-0=\omega x_1x_2$$

$$S^{E}=\left(\frac{\partial G^{E}}{\partial T}\right)_p=-\left[\frac{\partial(\omega x_1x_2)}{\partial T}\right]_p=0$$

$$\mu^{E}=\left(\frac{\partial G^{E}}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}=\frac{\partial}{\partial n_B}(RT\sum n_B\ln\gamma_B)$$

$$=RT\ln\gamma_B$$

(4)① 根据本题计算得到结论：$S^{E}=0,G^{E}=H^{E},\mu^{E}=RT\ln\gamma_B$。

② 根据上述结论可推得该溶液各组分活度因子的对数与温度 T 成反比，现证明如下。因为

$$S^{E}=0$$

所以 $$\left(\frac{\partial S^{E}}{\partial n_B}\right)_p=0,\left[\frac{\partial}{\partial n_B}\left(-\frac{\partial G^{E}}{\partial T}\right)_p\right]_T=0,\left(\frac{\partial^2 G^{E}}{\partial n_B\partial T}\right)_{T,p}=0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^{E}}{\partial n_B\partial T}\right)_{T,p}=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G^{E}}{\partial n_B}\right)_T\right]_p=\left(\frac{\partial\mu^{E}}{\partial T}\right)_p$$

$$=\left[\frac{\partial}{\partial T}(RT\ln\gamma_B)\right]_T=0$$

则 $RT\ln\gamma_B=$ 常数，$\ln\gamma_B\propto\frac{1}{T}$

由本题算得 $\ln\gamma_1=\frac{\omega x_2^2}{RT},\ln\gamma_2=\frac{\omega x_1^2}{RT}$，与上述推论一致。

③ 正规溶液具有下列两个性质：

其一，正规溶液的非理想性由混合热效应引起，或 $H^{E}\geqslant TS^{E}$，或 $S^{E}=0$，则 $G^{E}=H^{E}$。

其二，正规溶液中各组分的活度因子与温度 T 成反比。根据上述 ① 和 ② 结论可知，该溶液为正规溶液。

(5) 因为苯和 CCl_4 形成正规溶液，所以可用本题所得结论公式运算，设 $n_1=n_2=0.5\ \text{mol}$，等物质的量混合。

$\Delta_{mix}G=RT(n_1\ln x_1+n_2\ln x_2)+\omega x_1x_2$

$=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\times(0.5\ \text{mol}\times\ln0.5+0.5\ \text{mol}\times\ln0.5)$
$+324\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\times0.5\times0.5\ \text{mol}$

$=-1\,636.3\text{J}$

$\Delta_{mix}S=-R(n_1\ln x_1+n_2\ln x_2)$

$=-8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(0.5\ \text{mol}\times\ln0.5+0.5\ \text{mol}\times\ln0.5)$

$=5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_{mix}V=0$

$\Delta_{mix}H=\Delta_{mix}G+T\Delta_{mix}S$

$=-1\,636.3\ \text{J}+298\ \text{K}\times5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$=80.18\ \text{J}$

根据本题(1) 算得 $RT\ln\gamma_1 = \omega x_2^2, RT\ln\gamma_2 = \omega x_1^2$，则

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{\omega x_2^2}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{324\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} \times 0.5^2}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= \exp 0.032\ 69$$

$$= 1.033$$

同理得 $$\gamma_2 = 1.033$$

例 8　在某一温度下，将碘溶解于 CCl_4 中。当碘的摩尔分数 $x(I_2)$ 在 0.01 ～ 0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数之间的两组数据如下：

$p(I_2, g)/\mathrm{kPa}$	1.638	16.72
$x(I_2)$	0.03	0.5

求 $x(I_2) = 0.5$ 是溶液中碘的活度及活度系数。

【思路探索】 溶液平衡时，组分在气相中与液相中的化学势相等，即 μ_B(溶液) = μ_B(气相)，由此再根据稀溶液规律，根据题意所给数据进行求解。

【解题过程】 溶液中碘的化学势表达式为

$$\mu_B(\text{溶液}) = \mu_B^{\ominus}(\text{溶液}) + RT\ln a_B$$

气相中碘的化学势表达方式为(假设气相碘符合理想气体行为)

$$\mu_B(\text{气相}) = \mu_B^{\ominus}(\text{气相}) + RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

平衡时 $$\mu_B(\text{溶液}) = \mu_B(\text{气相})$$

因此， $$\mu_B^{\ominus}(\text{溶液}) + RT\ln a_{B,1} = \mu_B^{\ominus}(\text{气相}) + RT\ln(p_{B,1}/p^{\ominus})$$

$$\mu_B^{\ominus}(\text{溶液}) + RT\ln a_{B,2} = \mu_B^{\ominus}(\text{气相}) + RT\ln(p_{B,2}/p^{\ominus})$$

所以 $$\ln\frac{a_{B,2}}{a_{B,1}} = \ln\frac{p_{B,2}}{p_{B,1}}$$

由于 $x(I_2)$ 在 0.01 ～ 0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律，

则 $$a_{B,1} = x_{B,1}$$

所以 $$a_{B,2} = \frac{a_{B,1}p_{B,2}}{p_{B,1}} = \frac{x_{B,1}p_{B,2}}{p_{B,1}} = \frac{0.03 \times 16.72}{1.638} = 0.306$$

$$a = x\gamma, \gamma = \frac{a}{x} = \frac{0.306}{0.5} = 0.612$$

历年考研真题评析

例 1　**(南开大学，2006 年)** 水和乙酸乙酯不完全混溶，在 37.55 ℃ 时两液相呈平衡，一相中含质量百分数为 6.75% 的酯，另一相中含 3.79% 的水。假定理想液态混合物的公式对每相中的溶剂都能适用，已知 37.55 ℃ 时，纯乙酸乙酯的蒸气压是

22.131 kPa,纯水的蒸气压是 6.399 kPa,试计算:

(1) 气相中酯及水蒸气的分压;

(2) 总的蒸气压。

【思路探索】 依据题意,此系统是液、液、气三相呈平衡状态。共存各相中的水或乙酸乙酯的蒸气压均相等,而且等于与两液相呈平衡的气相中该组分的分压。Raoult 定律适用于每一相中的溶剂。

【解题过程】 设组分 1 为水,组分 2 为乙酸乙酯,根据 Raoult 定律

$$(1)\ p_1 = p_1 \cdot x_1 = 6.399 \times \frac{93.25/18.015}{93.25/18.015 + 6.75/88.1}\text{kPa} = 6.306\ \text{kPa}$$

$$p_2 = p_2 \cdot x_2 = 22.131 \times \frac{96.21/88.1}{3.79/18.015 + 96.21/88.1}\text{kPa} = 18.56\ \text{kPa}$$

(2) 总压的计算:

$$p = p_1 + p_2 = (18.56 + 6.306)\text{kPa} = 24.866\ \text{kPa}$$

例 2 **(中科院,2007 年)** 用热力学公式,推导双组份溶液中的 Gibbs 吸附公式 $\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2}$,其中 a_2 为溶液中溶质的活度,γ 为溶液的表面张力,Γ_2 为溶质的表面超额(提示:选择溶剂组份的表面超额 $\Gamma_1 = 0$ 的 Gibbs 几何界面为参考点)。

【思路探索】 (1) 由纯 A,纯 B 的饱和蒸气压,根据 Raoult 定律和 $x_A + x_B = 1$ 可以求出溶液中 A 与 B 的摩尔分数。

(2) 在 298 K,将 A,B 两组分进行混合,这是一个恒温过程,则 $\Delta_{mix}H = 0$,再由题意所给数据结合 $\Delta_{mix}G$,$\Delta_{mix}S$ 以及 μ_A 的化学势的计算式直接代入进行求解。

【解题过程】 对于一双组份体系

$$U^s = TS^s - pV^s + \gamma A + \sum_i \mu_1 n_i^s \tag{1}$$

将上式微分,

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - pdV^s - V^s dp + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \tag{2}$$

对于表面相,由热力学第一,第二定律可得

$$dU^s = TdS^s - pdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \tag{3}$$

(2)－(3),并使用恒温,恒压条件,则

$$d\gamma = -\sum_i \left(\frac{n_i^s}{A}\right) d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \tag{4}$$

对于两组份体系

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \tag{5}$$

恒温下,令 $\Gamma_1 = 0$,

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \tag{6}$$

又

$$\mu_1 = \mu_i^0 + RT d\ln a_i \tag{7}$$

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT d\ln a_2 \tag{8}$$

即

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2} \tag{9}$$

例3 **(华南理工,2004年)**A、B两液体能形成理想液态混合物,已知在温度为t时,纯A、纯B的饱和蒸汽压分别为$p_A^* = 40\ kPa$,$p_B^* = 120\ kPa$。

(1) 若将A、B两液体混合,并使此混合物在100 kPa,t下开始沸腾,求该液态混合物的组成及沸腾时饱和蒸汽压的组成(摩尔分数)?

(2) 在298 K,100 kPa下,1 mol A和1 mol B混合,求混合过程的$\Delta_{mix}G_m$,$\Delta_{mix}H_m$,$\Delta_{mix}S_m$以及A的化学势变化$\Delta\mu_A$[已知$\Delta_f G_m^\ominus(A,1,25\ ℃) = 123\ kJ \cdot mol^{-1}$]。

【解题过程】 根据Raoult定律:由题意可知

(1)$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)p_B$,则整理代入数据可得

$$x_B = (p - p_A^*)(p_B^* - p_A^*) = (100kPa - 40kPa)/(120kPa - 40kPa) = 0.75$$

$$y_B = p_B^* x_B / p = 120kPa \times 0.75/100\ kPa = 0.90$$

(2) 因为是恒温过程,所以$\Delta_{mix}H_m = 0$

$$\Delta_{mix}S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
$$= [-8.314 \times (0.5\ln 0.5 + 0.5\ln 0.5)]J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$
$$= 5.764\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{mix}G_m = \Delta_{mix}H_m - T\Delta_{mix}S_m$$
$$= 0 - 298\ K \times 5.764\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$
$$= -1\ 718\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta\mu_A = RT\ln x_A = (8.314 \times 298 \times \ln 0.5)J \cdot mol^{-1} = 1\ 718\ J \cdot mol^{-1}$$

本章教材习题全解

1. 在298 K时,有0.10 kg质量分数为0.094 7的硫酸(H_2SO_4)水溶液,试分别用(1)质量摩尔浓度m_B,(2)物质的量浓度c_B和(3)摩尔分数x_B来表示硫酸的含量。已知在该条件下,硫酸溶液的密度为$1.060\ 3 \times 10^3\ kg \cdot m^{-3}$,纯水的密度为$997.1\ kg \cdot m^{-3}$。

【思路探索】 本题目考察的是溶液组成的表示方法,根据题意所给数据,直接代入相关的公式进行求解。

【解题过程】 (1) 由题意可知,硫酸溶液的质量分数$w(H_2SO_4) = 0.094\ 7$,则质量摩尔浓度为

$$m_{H_2SO_4} = \frac{n(H_2SO_4)}{m(H_2O)} = \frac{m(H_2SO_4)/M(H_2SO_4)}{m(H_2O)}$$
$$= \frac{0.94\ 7 \times 0.1\ kg/(0.098\ 08\ kg \cdot mol^{-1})}{(1 - 0.094\ 7) \times 0.1\ kg}$$
$$= 1.067\ mol \cdot kg^{-1}$$

所以硫酸的质量摩尔浓度为$1.067\ mol \cdot kg^{-1}$。

(2) 物质的量浓度为

$$c_{H_2SO_4} = \frac{n(H_2SO_4)}{V} = \frac{m(H_2SO_4)/M(H_2SO_4)}{m_{溶液}/\rho(1)}$$

$$= \frac{0.0947 \times 0.1\ \mathrm{kg}/(0.09808\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}})}{0.1\ \mathrm{kg}/(1.0603 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}})}$$

$$= 1.024\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

(3) 摩尔分数为

$$x_{H_2SO_4} = \frac{n(H_2SO_4)}{n(H_2SO_4)+n(H_2O)} = 0.01886$$

2. 在 298 K 和大气压力下，含甲醇(B) 的摩尔分数 x_B 为 0.458 的水溶液的密度为 0.8946 $\mathrm{kg \cdot dm^{-3}}$，甲醇的偏摩尔体积 $V(CH_3OH) = 39.80\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$，试求该水溶液中的水的摩尔体积 $V(H_2O)$。

【解题过程】 H_2O 的摩尔质量 $M_A = 0.018\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，甲醇的摩尔质量 $M_B = 0.032\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$。

根据偏摩尔质量具有加和性：

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

则 1mol 甲醇的水溶液的体积为：

$$V = \frac{m}{p} = \left[\frac{(1-0.458)\times 0.018 + 0.458 \times 0.032}{0.8946}\right]\mathrm{dm^3}$$

$$= 0.02729\ \mathrm{dm^3}$$

水的偏摩尔体积

$$V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A} = \frac{(27.29 - 0.458 \times 39.80)}{1-0.458}\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 16.72\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$$

3. 在 298 K 和标准大气压力下，某酒窖中存有酒 10.0 $\mathrm{m^3}$，其中含乙醇的质量分数为 0.96。今欲加水调制含乙醇的质量分数为 0.56 的酒。试计算：

(1) 应加入水的体积；

(2) 加水后，能得到含乙醇的质量分数为 0.56 的酒的体积。

已知该条件下，纯水的密度为 999.1 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，水和乙醇的偏摩尔体积如下：

$w_{C_2H_5OH}$	$V_{H_2O}/(10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$	$V_{C_2H_5OH}/(10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$
0.96	14.61	58.01
0.56	17.11	56.58

【解题过程】 (1) 设乙醇的质量分数为 0.96 的酒中乙醇及水的物质的量分别为 $n(C_2H_5OH)$ 和 $n(H_2O)$，根据偏摩尔量的加和公式：

$$V = n_{C_2H_5OH}V_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}V_{H_2O}$$

可得：$10.0\ \mathrm{m^3} = n_{C_2H_5OH}(58.01 \times 10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}) + n_{H_2O}(14.61 \times 10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$ (1)

乙醇的摩尔质量为 0.04605 $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，水的摩尔质量为 0.01802 $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，

所以 $$\frac{n_{C_2H_5OH}M_{C_2H_5OH}}{n_{C_2H_5OH}M_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}M_{H_2O}} = 0.96$$

即 $$\frac{n_{C_2H_5OH} \times 0.04605\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{n_{C_2H_5OH} \times 0.04605\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} + n_{H_2O} \times 0.01802\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}} = 0.96 \qquad (2)$$

联立(1)(2)可得：

$$n(C_2H_5OH) = 1.68 \times 10^5 \text{mol}, n(H_2O) = 1.79 \times 10^4 \text{mol}$$

当加水调制后，乙醇的质量分数为 $x = 0.56$ 时乙醇溶液的质量为：

$$m = \frac{m_{C_2H_5OH}}{x} = \frac{n_{C_2H_5OH}M_{C_2H_5OH}}{x}$$

$$= \frac{1.68 \times 10^5 \text{ mol} \times 46.05 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.56}$$

$$= 1.38 \times 10^4 \text{ kg}$$

$$m_{H_2O} = m - m_{C_2H_5OH}$$

$$= 1.38 \times 10^4 \text{ kg} - 1.68 \times 10^5 \text{ mol} \times 46.05 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.06 \times 10^3 \text{ kg}$$

需加水的质量为：

$$m'_{H_2O} = 6.06 \times 10^3 \text{ kg} - 1.79 \times 10^4 \text{ mol} \times 0.018\ 02 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.745 \times 10^3 \text{ kg}$$

需加水的体积为：

$$V'_{H_2O} = \frac{m'_{H_2O}}{\rho} = \frac{5.745 \times 10^3 \text{ kg}}{999.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 5.75 \text{ m}^3$$

(2) 根据偏摩尔量的加和公式：

$$V = n_{C_2H_5OH}V_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}V_{H_2O}$$

$$= 1.68 \times 10^5 \text{ mol} \times 56.58 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{6.06 \times 10^3 \text{ kg}}{999.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= 15.27 \text{ m}^3$$

所以(1) 应加入水的体积为 5.75 m³，(2) 得到的酒的体积为 15.27m³。

4. 在 298 K 和大气压力下，甲醇(B) 的摩尔分数 x_B 为 0.30 的水溶液中，水(A) 和甲醇(B) 的偏摩尔体积分别为 $V(H_2O) = 17.765 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，$V(CH_3OH) = 38.632 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$。已知在该条件下，甲醇和水的摩尔体积分别为 $V_m(CH_3OH) = 40.722 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，$V_m(H_2O) = 18.068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，现在需要配制上述水溶液1 000 cm³，

试求：(1) 需要纯水和纯甲醇的体积；

(2) 混合前后体积的变化值。

【解题过程】 (1) 由题意可知，甲醇的摩尔分数 $x_B = 0.30$

即
$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 0.3, n_B = \frac{3}{7}n_A$$

根据偏摩尔量加和公式：$V = n_AV_A + n_BV_B = n_AV_A + \frac{3}{7}n_AV_B$

整理可得：
$$n_A = \frac{V}{V_A + \frac{3}{7}V_B}$$

则代入数据可得：

$$n_A=\frac{1\ 000\ \text{cm}^3}{17.765\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}+\frac{3}{7}\times 38.632\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$$
$$=29.14\ \text{mol}$$

则 $$n_B=\frac{3}{7}\times 29.14\ \text{mol}=12.49\ \text{mol}$$

需要纯水的体积：

$V(H_2O)=n_AV_m(H_2O)=29.14\ \text{mol}\times 18.068\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=526.50\ \text{cm}^3$

需要纯甲醇的体积：

$V^*_{CH_3OH}=n_BV_m(CH_3OH)=12.149\ \text{mol}\times 40.722\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=508.62\ \text{cm}^3$

(2) 混合前后体积的变化：

$\Delta V=1\ 000\ \text{cm}^3-[V(H_2O)+V(CH_3OH)]$

$\quad=[1\ 000-(526.50+508.62)]\text{cm}^3=-35.12\ \text{cm}^3$

5. 在298 K和标准大气压力下，溶质NaCl(s)(B)溶于1.0 kg H_2O(l)(A)中，所得溶液的体积V与溶入NaCl(s)(B)的物质的量n_B之间的关系式为

$$V=\left[1\ 001.38+16.625\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)+1.774\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2}+0.119\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^2\right]\text{cm}^3$$

试求：(1) H_2O(l) 和 NaCl 的偏摩尔体积与溶入 NaCl(s) 的物质的量 n_B 之间的关系；

(2) $n_B=0.5$ mol 时，H_2O(l) 和 NaCl 的偏摩尔体积；

(3) 在无限稀释时，H_2O(l) 和 NaCl 的偏摩尔体积。

【解题过程】 根据题意可知：

$$V_B=\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$$
$$=\frac{\partial}{\partial n_B}\left[1\ 001.38+16.625\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)+1.774\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2}+0.119\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^2\right]\text{cm}^3$$
$$=\left[16.625+2.661\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{1/2}+0.238\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)\right]\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据偏摩尔量的加和公式：

$$V=n_AV_A+n_BV_B$$

所以 $V_A=\dfrac{V-n_B\cdot V_{NaCl}}{n_A}$

$$=\left\{[1001.38+16.625n_B+1.774(n_B)^{\frac{3}{2}}+0.119\ n_B^2]\right.$$
$$\left.-n_B(16.625+\frac{3}{2}1.774\sqrt{n_B}+2\times 0.119n_B)\right\}/(1000\div 18)$$
$$=\left(1001.38-\frac{1}{2}\times 1.774\ (n_B)^{\frac{3}{2}}-0.119(n_B)^2\right)/55.556$$

(2) $n_B=0.5$ mol 时

$$V_{A(l)}=\frac{1001.38-\frac{1}{2}\cdot 1.774(0.5)^{\frac{3}{2}}-0.119(0.5)^2}{55.556}$$

$$=\frac{1\ 001.0367}{55.556}=18.019\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$$

$$V_B=16.625+\frac{3}{2}\times 1.774\times(0.5)\times\frac{1}{2}+2\times 0.119\times 0.5$$

$$=16.625+1.882+0.119=18.626\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}。$$

(3) 无限稀释时，$n_B\to 0$，则

$V_A=18.025\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$；$V_B=16.625\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$。

6. 在293 K时，氨的水溶液A中NH_3与H_2O的量之比为1∶8.5，溶液A上方NH_3的分压为10.64 kPa；氨的水溶液B中NH_3与H_2O的量之比为1∶21，溶液B上方NH_3的分压为3.597 kPa。试求在相同温度下：

(1) 从大量的溶液A中转移1 mol NH_3(g)到大量的溶液B中的ΔG；

(2) 将处于标准压力下的1 mol NH_3(g)溶于大量的溶液B中的ΔG。

【解题过程】 (1)$\Delta G=\sum_B n_B\mu_B=n\{\mu^\ominus+RT\ln p(NH_3,B)-[\mu^\ominus+RT\ln p(NH_3,A)]\}$

$$=nRT\ln\frac{p(NH_3,B)}{p(NH_3,A)}$$

$$=1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 293\ \mathrm{K}\times\ln\frac{3.597\ \mathrm{kPa}}{10.64\ \mathrm{kPa}}$$

$$=-2.642\ \mathrm{kJ}$$

$$(2)\Delta G=n\left[\mu^\ominus+RT\ln\frac{p(NH_3,B)}{p^\ominus}-\mu^\ominus\right]=nRT\ln\frac{p(NH_3,B)}{p^\ominus}$$

$$=1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 293\ \mathrm{K}\times\ln\frac{3.597\ \mathrm{kPa}}{100\ \mathrm{kPa}}$$

$$=-8.100\ \mathrm{kJ}$$

所以(1) 从大量的溶液A中转移1 molNH_3(g)到大量的溶液B中的$\Delta G=-2.642$ kJ；

(2) 将处于标准压力下的1 mol NH_3(g)溶于大量的溶液B中的$\Delta G=-8.100$ kJ。

7. 在300 K时，纯A与纯B可形成理想的混合物，试计算如下两种情况的Gibbs自由能的变化值。

(1) 从大量的等物质量的纯A与纯B形成的理想混合物中，分出1 mol纯A的ΔG；

(2) 从纯A与纯B各为2 mol所形成的理想混合物中，分出1 mol纯A的ΔG。

【思路探索】 本题考察的是吉布斯自由能的求解，求解时分别算出分离1 mol纯A前后的吉布斯自由能G，求得ΔG，再由$W_f=\Delta G$求得W_f。

【解题过程】 (1) 分离过程可表示如下：

$n_A$mol A + $n_B$mol B $n_A=n_B$ 大量混合物	→	1 mol 纯 A	+	(n_A-1)mol A + $n_B$mol B 混合物

从大量的A和B的等物质的量混合物中分出1 mol纯A后可以认为溶液的浓度并未改变，所以分离前与分离后$x_A=x_B=0.5$。

$\Delta G_{T,p}=W_f$

$$\Delta G = G_{后} - G_{前}$$
$$= \sum^{B} n_B G_{B,m}(后) - \sum^{B} n_B G_{B,m}(前)$$
$$= [(n-1)\mu_A + n\mu_B + \mu_A^*] - (n\mu_A + n\mu_B)$$
$$= \mu_A^* - (\mu_A^* + RT\ln x_A)$$
$$= -RT\ \ln x_A$$
$$= -8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K \times \ln 0.5$$
$$= 1\ 717\ J \cdot mol^{-1}$$

$W = \Delta G = 1\ 717\ J \cdot mol^{-1}$

(2) 分离过程可表示如下：

2 mol A＋2 mol B 混合物	→	1 mol 纯 A	＋	1 mol A＋2 mol B 混合物

$$\Delta G = G_{后} - G_{前} = \sum^{B} n_B \mu_B(后) - \sum^{B} n_B \mu_B(前)$$
$$= [(n-1)\mu_A + n\mu_B + \mu_A^*] - (n\mu_A + n\mu_B)$$
$$= [(2-1)\mu'_A + 2\mu'_B + \mu_A^*] - (2\mu_A + 2\mu_B)$$
$$= \mu_A^* + RT\ln\frac{1}{3} + 2\ mol(\mu_B^* + RT\ln\frac{2}{3}) + 1\ mol\ \mu_A{}^* - [2(\mu_A{}^* + RT\ln\frac{1}{2})$$
$$+ 2(\mu_B^* + RT\ln\frac{1}{2})]$$
$$= [RT(\ln\frac{1}{3} + 2\ln\frac{2}{3} - 4\ln\frac{1}{2})]$$
$$= 1\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K \times \ln 2.37 = 2\ 138\ J$$
$$W_f = \Delta G = 2\ 138\ J$$

8. 在 413 K 时，纯 $C_6H_5Cl(l)$ 和纯 $C_6H_5Br(l)$ 的蒸气压分别为 125.24 kPa 和 66.10 kPa。假定两种液体形成某理想液态混合物，在 101.33 kPa 和 413 K 时沸腾。试求：

(1) 沸腾时理想液态混合物的组成；

(2) 沸腾时液面上蒸气的组成。

【思路探索】 本题考察的是 Raoult 定律的应用，由 $p_{总} = p_A + p_B$ 可以推出 x_A，x_B；从而由 $y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_{总}}$，$y_B = 1 - y_A$，求得 y_A，y_B。

【解题过程】 以 A 代表 $C_6H_5Cl(l)$，B 代表 $C_6H_5Br(l)$，x 表示液相组成，y 表示气相组成。p_A^*、p_B^* 分别代表纯 A 和纯 B 的蒸气压，根据 Raoult 定律可得

$$p_{总} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^*(1 - x_A) = p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$$

则沸腾时理想液态混合物的组成：

$$x_A = \frac{p_{总} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.33 - 66.10}{125.24 - 66.10} = 0.40, x_B = 1 - x_A = 1 - 0.60 = 0.40$$

(2) 沸腾时气相组成

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_{总}} = \frac{125.24 \times 0.60}{101.33} = 0.74$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.74 = 0.26$$

9. 液体A与液体B能形成理想溶液，在343 K时，1 mol纯A和2 mol纯B形成的理想液态混合物的总蒸气压为50.66 kPa。若在液态混合物中再加入3 mol纯A，则液态混合物的总蒸气压增加到70.93 kPa，试求：

(1) 纯A和纯B的饱和蒸气压；

(2) 对第一种理想液态混合物，在对应的气相中A与B各自的摩尔分数。

【思路探索】 $p_{总} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B, y_A = \dfrac{p_A^* x_A}{p_{总}}$。

【解题过程】 (1) 理想液态混合物，根据Raoult定律

$$p_{总} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

对于1 mol A＋2 mol B　$p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B = p_{总}$

即：$50.66\ \text{kPa} = p_A^* \times \dfrac{1}{3} + p_B^* \times \dfrac{2}{3}$　①

加入3 mol A后　$p_A^* \cdot x'_A + p_B^* \cdot x'_B = p_{总}^*$，

即：$70.93\ \text{kPa} = p_A^* \times \dfrac{4}{6} + p_B^* \times \dfrac{2}{6}$　②

联立①②两式，解得：$p_A^* = 91.20\ \text{kPa}, p_B^* = 30.39\ \text{kPa}$

(2)
$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A{}^* x_A}{p} = \frac{91.20\ \text{kPa} \times \frac{1}{3}}{50.66\ \text{kPa}} = 0.6$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.4$$

10. 在293 K时，纯$C_6H_5(l)$和纯$C_6H_5(l)$的蒸气压分别为9.96 kPa和2.97 kPa，今以等质量的苯和甲苯混合形成理想液态混合物，试求：

(1) 与液态混合物对应的气相中，苯和甲苯的分压；

(2) 液面上蒸气的总压力。

【思路探索】 $x_A = \dfrac{n_A}{n_A + \gamma_B}, p_A = p_A^* \cdot x_A$。

【解题过程】 (1) 以等质量的苯与甲苯混合形成理想液态混合物，以A代表苯，B代表甲苯，$M_A = 78.11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_B = 92.13\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M_A = 78.11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_B = 92.13\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A/M_A}{W_B/M_B} = \frac{M_B}{M_A} = \frac{92.13\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{78.11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.18$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1.18 n_B}{1.18 n_B + n_B} = 0.54$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.54 = 0.46$$

$$p_A = p_A^* x_A = 9.96\ \text{kPa} \times 0.54 = 5.38\ \text{kPa}$$

(2) $p_{总} = p_A + p_B = (5.38 + 1.37)\text{kPa} = 6.75\ \text{kPa}$。

11. 在298 K时，纯苯的气、液相标准摩尔生成焓分别为$\Delta_f H_m^\ominus(C_6H_5, g) = 82.93\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$和$\Delta_f H_m^\ominus(C_6H_6, l) = 49.0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，纯苯在101.33 kPa压力下的沸点是353 K。若在298 K时，甲烷溶在苯中达平衡后，溶液中甲烷的摩尔分数$x(CH_4) = 0.004\ 3$时，其对应的气相中甲烷的分压$p(CH_4) = 245.0\ \text{kPa}$。试求在298 K时，(1) 当

甲烷的摩尔分数 $x(CH_4)=0.01$ 时，甲烷苯溶液的总蒸气压；(2) 与上述溶液对应的气相组成。

【解题过程】 (1) 对于此过程 $C_6H_5(l)\rightarrow C_6H_6(g)$

$\Delta_{vap}H_m^\ominus=\Delta_f H_m^\ominus(g)-\Delta_f H_m^\ominus(l)=(82.93-49.0)kJ\cdot mol^{-1}=33.93\ kJ\cdot mol^{-1}$

根据 Clausius—Clapeyron 方程（$\Delta_{vap}H_m^\ominus$ 与温度无关）

$$d\ln p/dT=\frac{\Delta_{vap}H_m^\ominus}{RT^2}$$

即：$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

$$=\frac{33.930\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{353\ K}-\frac{1}{298\ K}\right)$$

解之得：298 K 时纯苯的蒸气压，$p^*_{(C_6H_6)}=p_2=12.0\ kPa$

与 $x(CH_4)=0.01$ 平衡的气相中苯的分压为

$$p(C_6H_6)=p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)=12.0\ kPa\times(1-0.01)=11.88\ kPa$$

在溶液中 CH_4 是溶质，符合 Henry 定律

$x(CH_4)=0.004\ 3$ 时，$p(CH_4)=245.0\ kPa$，即 $245.0\ kPa=0.004\ 3k$

与 $x(CH_4)=0.01$ 平衡的气相中甲烷的分压为

$$p(CH_4)=0.01k=0.01\times\frac{245.0\ kPa}{0.004\ 3}=569.77\ kPa$$

故苯、甲烷溶液的总蒸气压

$$p=p(C_6H_6)+p(CH_4)=(11.88+569.77)kPa=581.65\ kPa$$

(2) $y(C_6H_6)=\frac{p(C_6H_6)}{p}=\frac{12.0\ kPa\times0.99}{581.65\ kPa}=0.020$

$$y(CH_4)=\frac{p(CH_4)}{p}=\frac{569.77\ kPa}{581.65\ kPa}=0.980$$

$$y(C_6H_6)=1-y(CH_4)=1-0.980=0.020$$

12. 在293 K时，HCl(g) 溶于 $C_6H_6(l)$ 中，形成理想的稀溶液。当达到气液平衡时，液相中 HCl 的摩尔分数为 0.038 5，气相中 $C_4H_6(g)$ 的摩尔分数为 0.095。已知 293 K 时，$C_6H_6(l)$ 的饱和蒸气压为 10.01 kPa。试求：

(1) 气液平衡时，气相的总压；

(2) 在 293K 时，HCl(g) 在苯溶液中的 Henry 系数 $k_{x,B}$。

【解题过程】 根据题意可知：C_6H_6 为溶剂，服从 Raoult 定律，HCl 为溶质，服从 Henry 定律，气相为理想气体，服从 Dalton 分压定律。

(1) 液相中摩尔分数用 x 表示，气相中摩尔分数用 y 表示。气相中 $C_6H_6(g)$ 的分压

$$p(C_6H_6)=y(C_6H_6)p=x(C_6H_6)p^*(C_6H_6)$$

气相的总压

$$p=\frac{x(C_6H_6)p^*(C_6H_6)}{y(C_6H_6)}=\frac{(1-0.038\ 5)\times10.01\ kPa}{0.095}=101.31\ kPa$$

(2) HCl(g) 在气相的分压

$$p(HCl)=y(HCl)p=(1-0.095)\times101.31\ kPa=91.69\ kPa$$

Henry 系数 $k_{x,B}=\dfrac{p(\mathrm{HCl})}{x(\mathrm{HCl})}=\dfrac{91.69\ \mathrm{kPa}}{0.0385}=2\ 381.4\ \mathrm{kPa}$

13. 在333 K时,纯的苯胺和水的饱和蒸气压分别为0.76 kPa和19.9 kPa,在该温度下,苯胺和水部分互溶,分成两层。在两个液相中,苯胺的摩尔分数分别为0.732和0.088。假设每个液相中溶剂遵守Raoult定律,溶质遵守Henry定律,试求:

(1) 在两液相中,分别作为溶质的水和苯胺的Henry系数;

(2) 求出水层中,每个组分的相对活度系数。

【解题过程】 (1) 在以水为溶剂的水层中,x(苯胺) = 0.088,根据Raoult定律气相中水的分压

$$p(\mathrm{H_2O})=x(\mathrm{H_2O})p^*(\mathrm{H_2O})=(1-0.088)\times 19.9\ \mathrm{kPa}=18.15\ \mathrm{kPa}$$

在以苯胺为溶剂的苯胺层中,x(苯胺) = 0.732,根据Raoult定律气相中苯胺的分压

$$p(\text{苯胺})=x(\text{苯胺})p^*(\text{苯胺})=0.732\times 0.76\ \mathrm{kPa}=0.556\ \mathrm{kPa}$$

在水层中苯胺为溶质,Henry系数为:

$$k_x(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{x(\text{苯胺})}=\frac{0.556\ \mathrm{kPa}}{0.088}=6.32\ \mathrm{kPa}$$

在苯胺层中水为溶质,Henry系数为

$$k_x(\mathrm{H_2O})=\frac{p(\mathrm{H_2O})}{x(\mathrm{H_2O})}=\frac{18.15\ \mathrm{kPa}}{1-0.732}=67.72\ \mathrm{kPa}$$

(2) 活度系数为相对值

① 在水层中以Raoult定律为基准计算时

$p(\mathrm{H_2O})=p^*(\mathrm{H_2O})a(\mathrm{H_2O})=p^*(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})\gamma(\mathrm{H_2O})$,则

$$\gamma(\mathrm{H_2O})=\frac{p(\mathrm{H_2O})}{p^*(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})}=\frac{18.15}{19.9\times(1-0.088)}=1$$

$$p(\text{苯胺})=p^*(\text{苯胺})a(\text{苯胺})=p^*(\text{苯胺})x(\text{苯胺})\gamma(\text{苯胺})$$

$$\gamma(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{p^*(\text{苯胺})x(\text{苯胺})}=\frac{0.556}{0.76\times 0.088}=8.31$$

② 在水层中以Henry定律为基准计算时

$$p(\text{苯胺})=k(\text{苯胺})a(\text{苯胺})=k(\text{苯胺})x(\text{苯胺})\gamma(\text{苯胺})$$

$$\gamma(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{k(\text{苯胺})x(\text{苯胺})}=\frac{0.556}{6.32\times 0.088}=1$$

$$p(\mathrm{H_2O})=k(\mathrm{H_2O})a(\mathrm{H_2O})=k(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})\gamma(\mathrm{H_2O})$$

$$\gamma(\mathrm{H_2O})=\frac{p(\mathrm{H_2O})}{k(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})}=\frac{18.15}{67.72\times(1-0.088)}=0.294$$

14. 在室温下,液体A与液体B能形成理想液态混合物。现有一混合物的蒸气相,其中A的摩尔分数为0.4,把它放在一个带活塞的汽缸内,在室温下将汽缸缓慢压缩。已知纯液体A与B的饱和蒸气压分别为 $p_A^*=40.0\ \mathrm{kPa}$, $p_B^*=120.0\ \mathrm{kPa}$,试求:

(1) 当液体开始出现时,汽缸内气体的总压;

(2) 当气体全部液化后,再开始汽化时气体的组成。

【解题过程】 (1) 液体开始出现时,气相组成为 $y_A=0.4$, $y_B=1-y_A=0.6$,根据Raoult定律可得

$p = p_A + p_B = p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B = p_A^* \cdot x_A + p_B^*(1 - x_A)$ ①

$p_A/p_B = y_A/y_B$ ②

联立①②两式可得

$$x_A = \frac{2p_B^*}{3p_A^* + 2p_B^*} = 0.67$$

$$p = p_A + p_B = \frac{5}{3}p_B^*(1 - x_A) = 66.6\ \text{kPa}$$

(2) 气体全部液化后，液相组成与原始组成一致，$x_A = 0.40$。

同理，根据 Raoult 定律

$$p = p_A + p_B = p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B$$

$$p_A = p_A^* x_A = 40.0\ \text{kPa} \times 0.40 = 16.0\ \text{kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 120.0\ \text{kPa} \times 0.60 = 72.0\ \text{kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{16.0}{16.0 + 72.0} = 0.182$$

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{16.0}{16.0 + 72.0} = 0.818$$

15. 在 298 K 和大气压力下，由 1 mol A 与 1 mol B 形成理想液态混合物，试求混合过程的 $\Delta_{mix}V$、$\Delta_{mix}H$、$\Delta_{mix}U$、Δ_{mix} 和 $\Delta_{mix}G$。

【思路探索】 理想液态混合物中任一组分在全部浓度范围内遵从 Roault 定律，各组分的分子大小及作用力彼此近似或相等，当一种组分的分子被另一种组分的分子取代时，没有能量变化，或空间结构的变化。

【解题过程】 由题意可知，纯组分液体形成理想溶液，则混合前后体积、总内能、总焓都不发生改变。即：

$$\Delta_{mix}V = 0, \Delta_{mix}U = 0, \Delta_{mix}H = 0$$

1 mol A 与 1 mol B 形成理想溶液，混合熵为

$$\Delta_{mix}S = -R\sum^{B} n_B \ln x_B = 11.53\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

混合 Gibbs 自由能变为

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G &= RT\sum^{B} n_B \ln x_B \\ &= 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times 2 \times 1\ \text{mol} \times \ln\frac{1}{2} \\ &= -3.436\ \text{J}\end{aligned}$$

16. 在 293 K 时，乙醚的蒸气压为 58.95 kPa，今在 0.10 kg 乙醚中，溶入某非挥发性有机物质 0.01 kg，乙醚的蒸气压降低到 56.79 kPa，试求该有机物的摩尔质量。

【解题过程】 根据 Raoult 定律

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^*(1 - x_B)$$

$$x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = 1 - \frac{56.79\ \text{kPa}}{58.95\ \text{kPa}} = 0.0366$$

$$x_B = \frac{W_B/M_B}{W_B/M_B + W_A/M_A}$$

代入数据可得：$0.0366 = \dfrac{10\ \text{g}/M_B}{10\ \text{g}/M_B + 100\ \text{g}/(74.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}$

解之得， $M_B = 195.05\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

17. 设某一新合成的有机化合物 R，其中碳、氢和氧的质量分数分别为 $w(\text{C}) = 0.632$，$w(\text{H}) = 0.088$，$w(\text{O}) = 0.280$。今将 0.070 2g 该有机物溶于 0.804 g 樟脑中，其凝固点比纯樟脑下降了 15.3 K。试求该有机物的摩尔质量及其化学分子式。已知樟脑的凝固点降低常数 $k_f = 40.0\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$（由于樟脑的凝固点降低常数较大，虽然溶质的用量较少，但凝固点降低值仍较大，相对于沸点升高的实验，其准确度较高）。

【思路探索】 根据凝固点降低公式 $\Delta T_f = K_f m_b = K_f \cdot \dfrac{W_B/M_B}{W_A}$，变形推出 M_B，并结合碳、氢、氧原子数的比值求得。

【解题过程】 根据稀溶液凝固点降低公式：

$$\Delta T = k_f m_B$$

则 $m_B = \dfrac{\Delta T}{k_f} = \dfrac{15.3\ \text{K}}{40.0\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}} = 0.3825\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

由质量摩尔浓度定义 $m_B = \dfrac{n_B}{W_A} = \dfrac{W_B}{M_B W_A}$

$$M_B = \frac{W_B}{m_B W_A} = \left(\frac{7.02\times10^{-5}}{0.3825\times8.04\times10^{-4}}\right)\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} = 228\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$N_C : N_H : N_O = \frac{63.2\%}{0.012\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} : \frac{8.8\%}{0.001\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} : \frac{28\%}{0.016\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} = 3:5:1$$

则：$n(3\times0.012\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} + 5\times0.001\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} + 1\times0.016\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0.228\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

解之得：$n = 4$

碳原子个数为 12；H 的原子数为 20；O 的原子数 4，有机物的化学式 $C_{12}H_{20}O_4$。

18. 将 12.2 g 苯甲酸溶于 100 g 乙醇中，使乙醇的沸点升高了 1.13 K，若将这些苯甲酸溶于 100 g 苯中，则苯的沸点升高了 1.36K。计算苯甲酸在这两种溶剂中的摩尔质量，计算结果说明了什么问题。已知在乙醇中的沸点升高常数 $K_b = 1.19\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$，在苯中 $K_b = 2.60\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$。

【思路探索】 根据沸点升高公式 $\Delta T_b = K_b m_b = K_b \cdot \dfrac{W_B/M_B}{W_A}$ 进行变形求解。

【解题过程】 稀溶液沸点升高 $\Delta T_f = K_b \cdot m_B = K_b \dfrac{W_B}{M_B W_A}$

在乙醇中 $K_b = 1.19\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，则

$$M_B = \frac{K_b m(\text{B})}{\Delta T_b m(\text{A})} = \frac{1.19\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times0.0122\text{kg}}{1.13\ \text{K}\times0.10\ \text{kg}} = 0.128\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在苯中 $K_b = 2.60\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，则

$$M_B = \frac{K_b m(\text{B})}{\Delta T_b m(\text{A})} = \frac{2.60\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times0.0122\text{kg}}{1.36\ \text{K}\times0.10\ \text{kg}}$$

$= 0.233\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$

所以 M_B(苯) ≈ $2M_B$(乙醇)

苯甲酸的分子量是 $0.122\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，由以上结果表明苯甲酸在乙醇中基本上以单分子形式存在，在苯中基本上是以二聚分子缔合形式存在。

19. 可以用不同的方法计算沸点升高常数，根据下列数据，分别计算 CS_2(l) 的沸点升高常数，

(1)3.20 g 萘($C_{10}H_8$) 溶于 50.0 g CS_2(l) 中，溶液的沸点较纯溶剂升高了 1.17 K；

(2)1.0g CS_2(l) 在沸点 319.45 K 时的气化热为 $351.9\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$；

(3) 根据 CS_2(l) 的蒸气压与温度的关系曲线，知道在大气压力 101.325 kPa 及其沸点 319.45 K 时，CS_2(l) 的蒸气压随温度变化比较为 $3\ 293\ \mathrm{Pa\cdot K^{-1}}$(见后面 Clapeyron 方程)。

【思路探索】 对沸点升高公式 $\Delta T = K_b m_b$ 比及克拉龙 - 克劳修斯方程 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{p\Delta_{\mathrm{vap}}H}{RT^2}$ 进行变形，代入数据求解。

【解题过程】 (1) 萘的摩尔质量 $M_B = 0.128\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，

CS_2 的摩尔质量 $M_A = 0.076\ 13\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$

沸点升高：
$$\Delta T_b = K_b\cdot m_B = K_b\cdot\frac{W_B}{M_B\cdot W_A}$$

$$K_b = \frac{\Delta T_b\cdot M_B\cdot M_A}{W_B}$$
$$= \frac{1.17\ \mathrm{K}\times 0.128\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times 50.0\ \mathrm{g}}{3.20\ \mathrm{g}}$$
$$= 2.34\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

(2) 对于稀溶液，若 $\Delta_{\mathrm{vap}}H_m$ 与温度无关，则

$$K_b = \frac{R(T_b^*)M_A}{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{m,A}} = \frac{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(319.45\ \mathrm{K})^2\times M_A}{3.519\times10^5\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}\times M_A}$$
$$= 2.411\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

(3) 将 Clausius－Clapeyron 方程 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{p\Delta_{\mathrm{vap}}H_{m,A}}{R(T_b^*)^2}$ 代入沸点升高常数表达式

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2M_A}{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{m,A}},$$

得
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_m}{T\Delta_{\mathrm{vap}}V_m} \approx \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_m}{TV_m(\mathrm{g})} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_m p}{R(T_b^*)^2}$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\mathrm{vap}}H_m}M_A = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}p\cdot M_A$$
$$= \frac{1}{3\ 293\ \mathrm{Pa\cdot K^{-1}}}\times 101\ 325\ \mathrm{Pa}\times 0.076\ 13\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$
$$= 2.343\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

20. 在 300 K 时，将葡萄糖($C_6H_{12}O_6$) 溶于水中，得葡萄糖的质量分数为 0.044 的溶液，试求：

(1) 该溶液的渗透压；

(2) 若用葡萄糖不能透过的半透膜，将溶液和纯水隔开，试问在溶液的一方需要多高的水柱才能使之平衡。设这时溶液的密度为 $1.015\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。

【思路探索】 根据渗透压公式 $\Pi V=n_BRT$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 设有 1 kg 溶液，溶质(葡萄糖) $W_B=0.044\ \mathrm{kg}$，$M_B=0.180\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$。

根据渗透压公式：$\Pi V=n_BRT$

$$\text{则 }\Pi=\frac{n_BRT}{V}=\frac{W_BRT}{M_BV}=\frac{RT}{M_B\rho}$$

$$=\frac{0.1\ \mathrm{kg}\times0.044}{0.18\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\times\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}{0.1\ \mathrm{kg}/(1.015\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-2}})}$$

$$=6.189\times10^5\ \mathrm{Pa}$$

(2) 水柱产生的压力与渗透压相等时，才能平衡，即

$$\Pi=(\rho gh)_{H_2O}=(\rho gh)_{Hg}$$

$$h_{H_2O}=\frac{(\rho h)_{Hg}}{p_{H_2O}}$$

$$=\frac{13.6\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times6.189\times10^5\ \mathrm{Pa}\times0.76\ \mathrm{m}}{10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times101\ 325\ \mathrm{Pa}}$$

$$=63.13\ \mathrm{m}$$

21. (1) 人类血浆的凝固点为 -0.5 ℃(272.65 K)，求在 37 ℃(310.15 K) 时血浆的渗透压，已知水的凝固点降低常数 $k_f=1.86\ \mathrm{K\cdot mol^{-1}\cdot kg}$，血浆密度近似等于水的密度，为 $1\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$；

(2) 假设某人在 310 K 时其血浆的渗透压为 729 kPa，试计算葡萄糖等渗溶液的质量摩尔浓度。

【思路探索】 根据凝固点降低公式 $\Delta T_f=K_f\cdot m_b$ 以及渗透压公式 $\Pi=\dfrac{n_BRT}{V}$ 代入题意所给数据直接进行求解。

【解题过程】 (1) 水的 $K_f=1.86\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$，则

$$m_B=\frac{\Delta T}{k_f}=\frac{0.5\ \mathrm{K}}{1.86\ \mathrm{K\cdot mol^{-1}\cdot kg}}=0.268\ 8\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

设有 1 kg 血浆，则 $n_B=0.269$ mol。1 kg 血浆的体积近似为 $1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}$，所以根据渗透压公式：$\Pi V=n_BRT$

$$\Pi=\frac{n_B}{V}RT=\frac{m_B\times1\ \mathrm{kg}}{1\ \mathrm{kg}/\rho}RT$$

$$=\frac{0.268\ 8\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1\ \mathrm{kg}}{1\ \mathrm{kg}/(10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}})}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times310.15\ \mathrm{K}$$

$$=6.93\times10^5\ \mathrm{Pa}$$

(2) 设有 1 $\mathrm{m^3}$ 葡萄糖等渗溶液，则

$$n_B=\frac{\Pi V}{RT}=\left(\frac{729\times10^3\times1}{8.314\times310}\right)\ \mathrm{mol}=282.8\ \mathrm{mol}$$

因为是稀溶液，其密度近似等于水的密度，所以 1 $\mathrm{m^3}$ 溶液中溶剂的质量近似等于 1 000 kg。所以葡萄糖等渗溶液的质量摩尔浓度为

$$m_B = \frac{282.8\ \text{mol}}{1\ 000\ \text{kg}} = 0.283\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

22. 在 298 K 时，质量摩尔浓度为 m_B 的 NaCl(B) 水溶液，测得其渗透压为 200 kPa，现要从该溶液中取出 1 mol 纯水，试计算此过程的化学势的变化值。设这时溶液的密度近似等于纯水的密度，为 $1\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。

【解题过程】 题设过程为 H_2O(溶液，298 K) → H_2O(纯，298 K)

$$\Delta\mu = \mu^*(H_2O) - \mu(H_2O) = \mu^\ominus(H_2O) - [\mu^\ominus(H_2O) + RT\ln x(H_2O)]$$
$$= -RT\ln x(H_2O)$$

根据渗透压的计算公式 $\Pi V = nRT$ 得：

$$\frac{n}{V} = \frac{\Pi}{RT} = \left(\frac{200\times10^3}{8.314\times298}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-1} = 0.080\ 7\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$
$$= 0.080\ 7\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

由渗透压计算出在 1 dm^3 溶液中含溶质 0.080 7 mol，因为 NaCl 在水中完全解离，所以 1 dm^3 该溶液中含 NaCl 的量应为

$$n(\text{NaCl}) = 0.080\ 7\ \text{mol}/2 = 0.040\ 4\ \text{mol}$$

$$n(H_2O) = \left(\frac{1\ 000 - 0.040\ 4\times58.5}{18.02}\right)\text{mol} = 55.36\ \text{mol}$$

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O)+n(\text{NaCl})} = \frac{55.36}{55.36+0.040\ 4} = 0.999\ 3$$

$$\Delta\mu = -RT\ln x(H_2O) = (-8.314\times298\times\ln 0.999\ 3)\text{J}\cdot\text{mol} = 1.74\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

23. 某水溶液含有非挥发性溶质，在 271.65 K 时凝固。试求：

(1) 该溶液的正常沸点；

(2) 在 298 K 时的蒸气压，已知该温度时纯水的蒸气压为 3.178 kPa；

(3) 在 298 K 时的渗透压，假设溶液是理想的稀溶液。

【思路探索】 由沸点升高公式 $\Delta T_f = k_f m_B$，凝固点降低公式 $\Delta T_b = k_b m_B$ 以及渗透压公式 $\Pi V = n_B RT$ 进行变形代入题意所给数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由 $\Delta T_f = k_f m_B$，$\Delta T_b = k_b m_B$ 得，$\Delta T_b = \frac{k_b}{k_f}\Delta T_f$

经查表，水的沸点升高常数：$k_b = 0.52\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$ 水的凝固点降低常数

$$k_f = 1.86\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$$

$$\Delta T_b = \frac{k_b}{k_f}\Delta T_f = \frac{0.52}{1.86}\times(273.15-271.65)\text{K} = 0.42\ \text{K}$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = (373.15+0.42)\text{K} = 373.57\ \text{K}$$

(2) 由 $\Delta T_f = k_f m_B$

$$m_B = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \left(\frac{273.15-271.65}{1.86}\right)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.806\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

设有 1 kg 溶剂(水)，则

$$x_B = \frac{n_B}{n_B+n_A} = \frac{0.806\ \text{mol}}{0.806\ \text{mol} + 1\ \text{kg}/(0.018\ 02\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})} = 0.014\ 3$$

由 Raoult 定律，知水的蒸汽压：

$$p_A = p_A^*(1-x_B) = 3\ 178\ \text{Pa}\times(1-0.014\ 3) = 3\ 133\ \text{Pa}$$

(3) 设有 1 kg 稀溶液，则根据渗透压公式

$$\Pi = \frac{n_B}{V_A} \cdot RT = \frac{n_B \cdot \rho_A}{W_A} \cdot RT$$

$$= 0.806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1\times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$$

$$= 1996.92 \text{ kPa}。$$

24. 由三氯甲烷(A) 和丙酮(B) 组成的溶液，若液相的组成为 $x_B = 0.713$，则在 301.4 K时的总蒸气压为 29.39 kPa，在蒸气中丙酮(B) 的组成 $y_B = 0.818$。已知在该温度时，纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57 kPa，试求在三氯甲烷和丙酮组成的溶液中三氯甲烷的相对活度 $a_{x,A}$ 和活度系数 $\gamma_{x,A}$。

【思路探索】 对实际溶液的 Raoult 定律 $p_A = p_A^* a_A$，以及活度系数 $\gamma_A = \dfrac{a_A}{x_A}$ 代入题意所给数据直接求解。

【解题过程】 (1) 实际溶液的 Raoult 定律 $p_A = p_A{}^* a_A$

则三氯甲烷的相对活度：

$$a_{x,A} = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p(1-y_B)}{p_A^*} = \frac{29\ 390 \text{ Pa} \times (1-0.818)}{29\ 570 \text{ Pa}} = 0.180\ 9$$

(2) 活度系数 $\gamma_{x,A} = \dfrac{a_A}{x_A} = \dfrac{a_A}{1-x_B} = \dfrac{0.180\ 9}{1-0.713} = 0.63$

25. 在 288 K时，1 mol NaOH(s) 溶在 4.559 mol的纯水中所形成溶液的蒸气压为 596.5 Pa。在该温度下，纯水的蒸气压为 1 705 Pa。试求：

(1) 溶液中水的活度；

(2) 在溶液和在纯水中，水的化学势的差值。

【思路探索】 对实际溶液的 Raoult 定律 $p_A = p_A^* a_A$，以及实际溶液溶剂的化学势 $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT\ln a$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 根据非理想溶液的 Raoult 定律可得，溶液中水的活度：

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{596.5}{1\ 705} = 0.35$$

(2) H_2O(溶液，288 K) → H_2O(纯，288 K)

$$\Delta\mu = \mu_{H_2O}^* - (\mu_{H_2O}^* + RT\ln a_{x,H_2O})$$

$$= -RT\ln a_{x,H_2O}$$

$$= -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K} \times \ln 0.35$$

$$= 2\ 513.9 \text{ J}$$

26. 在 300 K时，液态 A 的蒸气压为 37.33 kPa，液态 B 的蒸气压为 22.66 kPa，当 2 mol A和 2mol B混合后，液面上蒸气的总压为 50.66 kPa，在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60。假定蒸气为理想气体，试求：

(1) 溶液中 A 和 B 的活度；

(2) 溶液中 A 和 B 的活度系数；

(3) 混合过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_{mix}G^{re}$；

(4) 如果溶液是理想的，求混合过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_{mix}G^{id}$。

【思路探索】　直接利用公式 $p_A = p_A^* a_A$；$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A}$ 以及 $\Delta_{mix}G = RT\sum_B n_B \ln^{a_B}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】　解题过程：(1) 根据 Raoult 定律：

$$A\text{的活度}: a_{x,A} = \frac{p_A}{p_A{}^*} = \frac{py_A}{p_A^*} = \frac{50\ 660\ \text{Pa}\times 0.6}{37\ 330\ \text{Pa}} = 0.814\ 3$$

$$B\text{的活度}: a_{x,B} = \frac{p_B}{p_B{}^*} = \frac{py_B}{p_B^*} = \frac{50\ 660\ \text{Pa}\times 0.4}{22\ 660\ \text{Pa}} = 0.894\ 3$$

$$(2)A\text{的活度系数}: \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.814\ 3}{0.5} = 1.629$$

$$B\text{的活度系数}: \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.894\ 3}{0.5} = 1.789$$

$$\begin{aligned}(3)\Delta_{mix}G^{re} &= RT(n_A \ln a_{x,A} + n_B \ln a_{x,B})\\ &= 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}\times(2\ \text{mol}\times\ln 0.814\ 3 + 2\ \text{mol}\times\ln 0.894\ 3)\\ &= -1\ 582\ \text{J}\end{aligned}$$

(4) 若是理想溶液：

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G^{id} &= RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)\\ &= 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}\times(2\ \text{mol}\times\ln 0.5 + 2\ \text{mol}\times\ln 0.5)\\ &= -6\ 915\ \text{J}\end{aligned}$$

27. 在 262.5 K 时，在 1.0 kg 水中溶解 3.30 mol 的 KCl(s) 形成饱和溶液，在该温度下饱和溶液与冰平衡共存。若以纯水为标准态，试计算饱和溶液中水的活度和活度系数，已知水的摩尔凝固焓变 $\Delta_{fus}H_m = -601\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

【解题过程】　根据凝固点降低法求溶剂的活度和活度因子，

$$\begin{aligned}\ln a_{H_2O} &= \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{-\Delta_{fre}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1{}^*} - \frac{1}{T_1}\right)\\ &= \frac{601\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{273.15\ \text{K}} - \frac{1}{262.5\ \text{K}}\right)\\ &= -0.010\ 7\end{aligned}$$

所以 $a_{H_2O} = 0.989\ 3$

而 $x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n} = \frac{1\ 000/18.02}{1\ 000/18.02 + 3.30} = 0.943\ 9$

所以：$\gamma_{H_2O} = a/x = 0.989\ 3/0.943\ 9 = 1.048$

28. 在 293 K 时，某有机酸在水和乙醚间的分配系数为 0.4。今有该有机酸 5 g，溶于 0.10 dm^3 水中。试计算：

(1) 若每次用 0.02 dm^3 乙醚萃取，连续萃取两次，水中还余下有机酸的量。设所用乙醚事先已被水所饱和，萃取时不会再有乙醚溶于水。

(2) 若用 0.04 dm^3 乙醚萃取一次，水中还余下有机酸的量。

【思路探索】　利用公式 $W_n = W\left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n$ 代入数据求解。

【解题过程】　设在体积为 V_1 的溶液中含有机酸 w，若萃取 n 次，每次都用体积为

V_1 的乙醚，分配系数为 K，则溶液中所剩有机酸的量为 $w_n = w\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n$

$$(1)w_2 = 5\ \text{g}\times\left(\frac{0.4\times 0.10\ \text{dm}^3}{0.4\times 0.10\ \text{dm}^3+0.02\ \text{dm}^3}\right)^3 = 2.22\ \text{g}$$

$$(2)w_1 = 5\ \text{g}\times\left(\frac{0.4\times 0.10\ \text{dm}^3}{0.4\times 0.10\ \text{dm}^3+0.04\ \text{dm}^3}\right) = 2.5\ \text{g}$$

29. 在 1.0 dm^3 水中含有某物质 100 g，在 298 K 时，用 1.0 dm^3 乙醚萃取一次，可得该物质 66.7 g，试求：(1) 该物质在水和乙醚之间的分配系数；(2) 若用 1.0 dm^3 乙醚分 10 次萃取，能萃取出该物质的量。

【解题过程】 萃取平衡时，两相浓度比即分配系数。

已知溶液体积 $V = 1.0\ \text{dm}^3$，溶质质量 $w_B = 100$ g，萃取液体积 $V(A) = 1.0\ \text{dm}^3$，剩余溶质质量 $w_{B,n} = (100-66.7)$ g，萃取次数为 n

$$(1)w_{B,n} = w_B\left[\frac{KV}{KV+V(A)}\right]^n$$

一次萃取时，$n = 1$，则

$$(100-66.7)\ \text{g} = 100\ \text{g}\times\left(\frac{K\times 1.0\ \text{dm}^3}{K\times 1.0\ \text{dm}^3+1.0\ \text{dm}^3}\right)$$

解之得，$K_1 = 0.5$

(2) 用 1.0 dm^3 乙醚分 10 次萃取，相当于每次用 0.10 dm^3 萃取。

$$w_{B,n} = w_B\left(\frac{KV}{KV+V(A)}\right)^n$$

$$= 100\ \text{g}\times\left(\frac{0.5\times 1.0\text{dm}^3}{0.5\times 1.0\ \text{dm}^3+0.1\text{dm}^3}\right)^{10}$$

$$= 16.15\ \text{g}$$

萃取出该物质的量 $(100-16.15)\text{g} = 83.85$ g

30. 在 293 K 时，浓度为 0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3(g)$ 的 $CHCl_3(l)$ 溶液，其上方 $NH_3(g)$ 的蒸气压为 4.43 kPa；浓度为 0.05 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3(g)$ 的 $H_2O(l)$ 溶液，其上方 $NH_3(g)$ 的蒸气压为 0.886 6 kPa，求 $NH_3(g)$ 在 $CHCl_3(l)$ 和 $H_2O(l)$ 两个液相中的分配系数。

【解题过程】 假定 $NH_3(g)$ 在 $CHCl_2(l)$ 和 $H_2O(l)$ 两个液体中均符合 Henry 定律。$CHCl_3(l)$ 溶液中

$$p_1 = k(NH_3, CHCl_3\ 溶液)c(NH_3, CHCl_3\ 溶液)$$

$$k(NH_3, CHCl_3\ 溶液) = \frac{p_1}{c(NH_3, CHCl_3\ 溶液)} = \frac{4.43\ \text{kPa}}{0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

$$= 44.3\ \text{kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

$H_2O(l)$ 溶液中，$p_2 = k(NH_3, H_2O\ 溶液)c(NH_3, H_2O\ 溶液)$

$$k(NH_3, H_2O\ 溶液) = \frac{p_2}{c(NH_3, H_2O\ 溶液)} = \frac{0.886\ 6\ \text{kPa}}{0.05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$

$$= 17.732\ \text{kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

设 $NH_3(g)$ 在 $CHCl_3(l)$ 和 $H_2O(l)$ 两个液相中平衡时，液面上 $NH_3(g)$ 的分压为 p，分配系数

$$K=\frac{c(\mathrm{NH_3},\mathrm{CHCl_3}\text{ 溶液})}{c(\mathrm{NH_3},\mathrm{H_2O}\text{ 溶液})}=\frac{p/k(\mathrm{NH_3},\mathrm{CHCl_3}\text{ 溶液})}{p/k(\mathrm{NH_3},\mathrm{H_2O}\text{ 溶液})}=\frac{k(\mathrm{NH_3},\mathrm{H_2O}\text{ 溶液})}{k(\mathrm{NH_3},\mathrm{CHCl_3}\text{ 溶液})}$$

$$=\frac{17.732}{44.3}=0.40$$

复习题参考答案

1. 下列说法是否正确，为什么？

(1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和；

答：错，根据化学势定义，化学势是指某一组分的化学势，溶液是多组分体系，没有化学势。

(2) 对于纯组分，其化学势就等于它的 Gibbs 自由能；

答：错，对于纯组分，其化学势等于其摩尔 Gibbs 自由能。

(3) 对同一稀溶液中，溶质 B 的浓度分别可以用 x_B，m_B，c_B 表示，其标准态的表示方法也不同，则其相应的化学势也就不同；

答：错，对于同一稀溶液中，溶质 B 的化学势相同，与表示方法没有关系。

(4) 在同一溶液中，若标准态规定不同，则其相应的相对活度也就不同；

答：正确，在溶液中组分 B 的化学势为 $\mu_B=\mu_B^*+RT\ln a_{B,x}$ 对液体来说，压力对 μ_B 的影响很小，故上式可以写成 $\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln a_{B,x}$，因为溶质 B 的化学势是强度性质，与表示方法无关，所以标准态度选取不同影响到 $RT\ln a_{B,x}$，所以相对活度（活度）不同。

(5) 二组分理想液态混合物的总蒸气压，一定大于任一组分的蒸气分压；

答：正确，可以由 Raoult 定律的表达式得知。

(6) 在相同温度、压力下，浓度都是 $0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 的食糖和食盐水溶液的渗透压相等；

答：错误，根据渗透压公式 $\Pi=\dfrac{n_BRT}{V}$ 稀溶液的渗透压与溶质的性质无关，而与溶液中所含溶质的粒子（分子，原子或离子等）的数目成正比，食盐水中 NaCl 电离成 Na^+ 和 Cl^- 离子，而食糖的电离很小，所以两者渗透压不相等。

(7) 稀溶液的沸点一定比纯溶剂高；

答：错，根据沸点升高公式 $\Delta T_b=\dfrac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}$ 若加入挥发性溶质，则稀溶液的沸点可能比纯试剂的高。

(8) 在 KCl 重结晶过程中，析出的 KCl(s) 的化学势大于母液中 KCl 的化学势；

答：错，重结晶过程，母液中的 KCl 的化学势大于析出的 KCl(s) 的化学势。

(9) 相对活度 $a=1$ 的状态就是标准态；

答：错，标准态是指 $x_B=1$，$\gamma_{x,B}=1$ 即相对活度为 1，且服从 Henry 定律的状态。

(10) 在理想液态混合物中，Raoult 定律与 Henry 定律相同。

答：正确，从热力学的观点来看，对于理想液态混合物 Henry 与 Raoult 定律没有区别。

2. 想一想，这是为什么？

(1) 在寒冷的国家，冬天下雪之前，在路上洒盐；

答：食盐溶于水，形成盐溶液，根据凝固点降低公式 $\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*} \cdot \frac{n_B}{n_A}$ 凝固点降低。

(2) 口渴的时候喝海水，感觉渴得更厉害？

答：因为海水中的盐分很大，人体液内的渗透压小于海水的渗透压，所以人体内的渗透压升高，抗利尿激素增加，所以会产生渴感。

(3) 盐碱地上，庄稼总是长势不良；施太浓的肥料，庄稼会“烧死”；

答：对于盐碱地和施太多农肥料的土壤溶液的渗透压大，水由庄稼向土壤渗透，造成农作物失水过多，而影响作物生长，甚至导致作物死亡。

(4) 吃冰棒时，边吃边吸，感觉甜味越来越淡；

答：由于渗透压的存在，使味觉器官两侧的浓度差越来越小，所以感觉甜味越来越淡。

(5) 被砂锅里的肉汤烫伤的程度要开水烫伤厉害得多；

答：根据溶液的依数性，砂锅中的肉汤的沸点高于开水的沸点，所以肉汤烫伤的程度比开水厉害。

(6) 北方冬天吃冻梨前，先将冻梨放入凉水浸泡一段时间。发现冻梨表面结了一层薄冰，而里边却已经解冻了。

答：冻梨的温度低于凉水，水在冻梨表面凝固成冰，放热，使冻梨里面解冻，并且冻梨中含有糖分使冻梨里面的凝固点下降，低于冰点，所以出现以上现象。

3. 在稀溶液中，沸点升高、凝固点降低和渗透压等依数性质都出于同一个原因，这个原因是什么？能否把它们的计算公式用同一个公式联系起来？

答：稀溶液的沸点升高，凝固点降低和渗透压等溶液依数性的性质，与溶液中溶质粒子的数目成正比，而与溶质粒子本身性质无关，称为溶液的依数性，表示稀溶液与纯溶剂的区别。

用公式表示为：

$$mx_A = \frac{p_A - p_A^*}{pA^*} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{t_b} - \frac{1}{t_b^*}\right) = -\frac{V_A \Pi}{k_T}$$

V_A 为溶剂的偏摩尔体积。

4. 在如下的偏微分公式中，哪些表示偏摩尔量，哪些表示化学势，哪些什么都不是？

(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$；(2) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$；(3) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C}$；(4) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$；

(5) $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$；(6) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C}$；(7) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,T,n_C}$；(8) $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$。

答：偏摩尔量的是：(1)，(4)；化学势的是：(3)，(5)，(6)，(8)；根据条件：(2)，(7) 均不是。

5. 室温、大气压力下，气体 A(g) 和 B(g) 在某一溶剂中单独溶解时的 Henry 系数分别为 k_A 和 k_B，且已知 $k_A > k_B$。若 A(g) 和 B(g) 同时溶解在该溶剂中达平衡，当气相中 A(g) 和 B(g) 的平衡分压相同时，则在溶液中哪种气体的浓度大？

答：根据 Henry 定律 $p_B = k_B \cdot x_B$；$p_A = k_A \cdot x_A$ 若 $p_A = p_B$ 则浓度与 Henry 系数 k 成正比，故 B 的浓度大。

6. 下列过程均为等温、等压和不做非膨胀功的过程，根据热力学基本公式。

$dG = -SdT + Vdp$，都得到 $\Delta G = 0$ 的结论。这些结论哪个对，哪个不对，为什么？

(1) H_2O(l,268 K,100 kPa) → H_2O(s,268 K,100 kPa)；

(2) 在 298 K,100 kPa 时，$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$；

(3) 在 298 K,100 kPa 时，一定量的 NaCl(s) 溶于水中；

(4) H_2O(l,373 K,100 kPa) → H_2O(g,373 K,100 kPa)。

答：(1),(2),(3) 的体系组成改变了，应使用 $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu dn_B$。

(4) 对，$\Delta G = 0$。

7. 试比较下列 H_2O 在不同状态时的化学势的大小，根据的原理是什么？

(1)(a) H_2O(l,373 K,100 kPa) 与 (b) H_2O(g,373 K,100 kPa)；

答：两者相等，气液平衡

(2)(c) H_2O(l,373 K,200 kPa) 与 (d) H_2O(g,373 K,200 kPa)；

答：(d) 的化学势大于 (c) 的化学势

(3)(e) H_2O(l,374 K,100 kPa) 与 (f) H_2O(g,374 K,100 kPa)；

答：(e) 的化学势大于 (f) 的化学势

(4)(a) H_2O(l,373 K,100 kPa) 与 (d) H_2O(g,373 K,200 kPa)。

答：(d) 的化学势大于 (a) 的化学势

8. 理想液态混合物模型的微观特征是什么？它有几种不同的定义式？不同定义式之间有何关系？

答：理想液态混合物模型的微观特征是，分子间作用能，热力学能具有加和性。

定义式：$\Delta_{mix} U = 0$，$\Delta_{mix} H = 0$

$\Delta_{mix} S = S_A^* + S_B^* - R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$

$\Delta_{mix} A = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$

$\Delta_{mix} G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$

第 5 章 相 平 衡

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 相平衡
  - 相律：相、组分数、相律的推导
  - 单组分体系的相图 — 水的相图
  - 二组分相图
    - 二组分双液系相图
      - 理想的完全互溶双液系
      - 真实的完全互溶双液系
      - 部分互溶双液系
      - 不互溶双液系
      - 蒸馏原理
      - 杠杆规则
    - 二组分固液体系相图
      - 简单低共熔混合物
      - 形成稳定化合物
      - 完全互溶的固熔物
      - 部分互溶的固熔物
  - 三组分体系相图
    - 等边三角形坐标法
    - 部分互溶的三液体体系
    - 二固体一液体的盐水体系
    - 三元低共溶混合物

【本章内容小结】

1. 几个基本概念

(1) 相：系统内部物理和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定条件下有明显的界面，在界面上宏观性质的改变是飞跃式的，用 S 表示。

(2) 相数：系统中相的总数称为相数，用 Φ 表示。对于气体，不论有多少种气体混合，只有一个气相；对于液体，按其互溶程度可以组成一相、两相或三相共存；对于固体，一般有一种固体便有一个相。两种固体粉末无论混合得多么均匀，仍是两个相(固体溶液除外，它是单相)。

(3) 自由度：确定平衡系统的状态所必须的独立强度变量的数目称为自由度，用字母 f 表示。

(4) 条件自由度：如果已指定某个强度变量，除该变量以外的其它强度变量数称为条件自由度，用字母 f^* 表示。

(5) 相图：研究多相系统的状态如何随温度、压力和浓度等变量的改变而发生变化，并用图形来表示系统状态的变化，这种图就叫做相图。

2. 相律

(1) 概念：研究多相平衡系统中，相数、独立组分数与描述该平衡系统的变数之间的关系。它只能作定性的描述，而不能给出具体的数目。

(2) 相律的几种表达形式：

①$\Phi+f=S+2$

② 若化学反应中有 R 个独立的化学平衡，且系统的强度性质还要满足 R' 附加条件，例如浓度限制条件。

令 $C=S-R-R'$

C 称为独立组分数，它的数值等于系统中所有物种数 S 减去系统中独立的化学平衡数 R，再减去各物种间的强度因数的限制条件 R'。

此时相律可表示为 $f+\Phi=C+2$

③ 对于凝聚系统，压力影响不大，只有温度影响平衡，则相律可表示为

$f^*+\Phi=C+1$

$f^*=f-1$ 为条件自由度。

④若除温度、压力外，还要考虑其他因素(如磁场、电场、重力场等)的影响，则相律可表示为 $f+\Phi=C+n$

n 是能影响系统平衡状态的外界因素的个数。

3. 多相系统平衡的一般条件

(1) 热平衡条件

当系统达平衡时，各相的温度相等，即 $T^\alpha=T^\beta=\cdots=T^\Phi$

(2) 压力平衡条件

当系统达平衡时，各相的压力相等，即 $p^\alpha=p^\beta=\cdots=p^\Phi$

(3) 相平衡条件

任一物质 B 在平衡时，在各相中的化学势均相等，即 $\mu_B^\alpha=\mu_B^\beta=\cdots=\mu_B^\Phi$

(4) 化学平衡条件

在达到化学平衡时,反应物的化学势等于生成物的化学势,即 $\sum_{B}\nu_B\mu_B = 0$

4. 单组分系统的相数与自由度

$C = 1, f + \Phi = 3$

当 $\Phi = 1$,单相,$f = 1$, 双变量系统

当 $\Phi = 2$,两相平衡,$f = 1$,单变量系统

当 $\Phi = 3$,三相共存,$f = 0$,无变量系统

5. 相点

表示某个相状态(如相态、组成、温度等)的点称为相点。

6. 物系点

相图中表示系统总状态的点称为物系点。

7. 单组分系统的两相平衡 ——Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

对于 1 mol 物质,则气 - 液平衡的 Clapeyron 方程为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m}$$

对于 1 mol 物质固 - 液平衡的 Clapeyron 方程为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H_m}{T\Delta_{fus}V_m}$$

对于 1 mol 物质气 - 固平衡的 Clapeyron 方程为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H_m}{T\Delta_{sub}V_m}$$

8. Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

适用条件:气 - 液两相平衡,气体为理想气体,将液体体积忽略不计。

$\Delta_{vap}H_m$ 是摩尔气化焓

9. Clausius-Clapeyron 方程的积分式

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

利用此公式可由两个温度下的蒸汽压,求摩尔蒸发焓变或由一个温度下的蒸汽压和摩尔蒸发焓,求另一温度下的蒸汽压。

10. Trouton(楚顿) 规则

$\frac{\Delta_{vap}H_m}{T} \approx 88\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 可以用来粗略地计算摩尔蒸发焓,T_b 是正常沸点(指在大气压力 101.325 kPa 下液体的沸点)

11. 不活泼气体对液体蒸气压的影响

$$\ln\frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT}(p_e - p_g^*)$$

p_g^* 是没有惰性气体存在时液体的饱和蒸汽压，p_g 是在有惰性气体存在，即外压为 p_e 时的饱和蒸汽压。

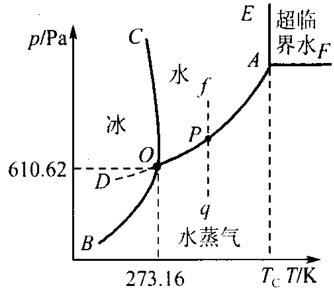


图 5-1

12. 水的相图

(1) 三个单相区：图中冰(s)、水(l)、水蒸汽(g) 为三个单相区，单相区内 $\Phi=1, f=2$，在一定范围内，同时改变温度和压力，不会引起相数的改变。

(2) 三条实线是两个单相区的交界线：在线上，$\Phi=2, f=1$

OA 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线，它不能任意延长，终止于临界点 A，这时气－液界面消失。

OB 是气-固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至 0 K 附近

OC 是液-固两相平衡线，OC 线不能任意延长当 C 点延长至压力大于 2×10^8 Pa时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

(3) 点 O 是三条线的交点，为三相点，$\Phi=3, f=0$，三相点的温度和压力由系统自身性质决定。H_2O 的三相点温度为 273.16 K，压力为 610.62 Pa。

(4) EAF 以右为超临界区。

13. 超临界状态(以 CO_2 的相图(图 5-2) 来说明)

二氧化碳相图示意图

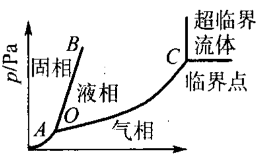


图 5-2

在临界点之上的物态称为超临界流体。它基本上仍是气态，但密度与液体相近，有很强的溶解力；它黏度小，扩散速度快，它的介电常数大，有利于溶解极性物质。

14. 杠杆规则

在 T-x 图上，由 n_A 和 n_B 混合成的物系的组成为 x_A，液相和气相的数量借助于力学中的杠杆规则求算(如图 5-3)：以物系点为支点，支点两边连结线的长度为力矩，计算液相和气相的物质的量或质量，表达式为：$n_1 \cdot CD = n_B \cdot CE$ 或 $m_1 \cdot CD = m_B \cdot CE$。

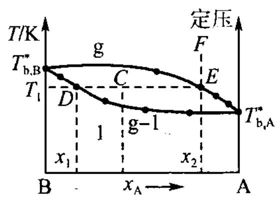


图 5-3

15. 二组分气液系统相图

对于二组分系统，$C=2, f=4-\Phi$，Φ至少为1，则f最多为3。

这三个变量通常是T, p和组成x。所以要表示二组分系统状态图，需用三个坐标的立体图表示。保持一个变量为常量；从立体图上得到平面截面图：保持温度不变，得p-x图，(较常用)；保持压力不变，得T-x图(常用)保持组成不变，得T-p图(不常用)。

(1) 理想的二组分液态混合物——完全互溶的双液系

①p-x图

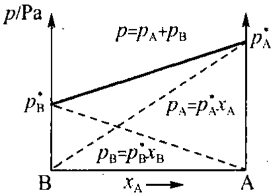


图 5-4

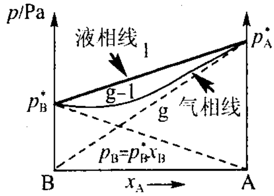


图 5-5

易挥发的组分在气相中的含量大于液相中的含量，不易挥发的组分，在液相中的摩尔分数比它在气相中的多。

②T-x图，亦称为沸点－组成图

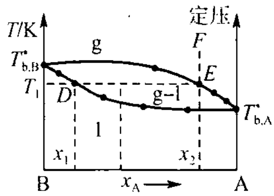


图 5-6

沸点：外压为大气压力，当溶液的蒸气压等于外压时，溶液沸腾，这时的温度称为沸点。

泡点：混合物起始组成为x_1，加热到温度为T_1液体开始沸腾，则T_1称为泡点。将不同组分的泡点都连起来，就是液相组成线，也称泡点线。

露点：对应气相组成为x_2，组成为F的气体降温到达E点时，有组成为x_1的液体出现，则E点称为露点。把不同组分的露点连接起来，就得到气相组成线，也称露点线。

(2) 非理想的二组分液态混合物

① 对 Raoult 定律发生正偏差

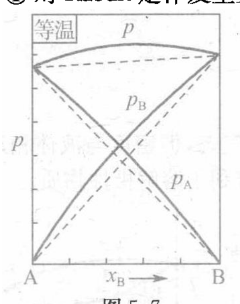


图 5-7

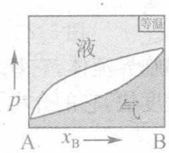


图 5-8

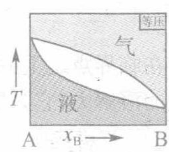


图 5-9

虚线为理论值，实线为实验值。真实的蒸气压大于理论计算值。

② 正偏差很大，在p-x图上有最高点

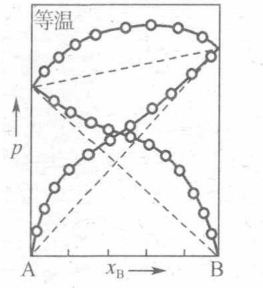


图 5-10

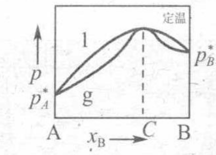


图 5-11

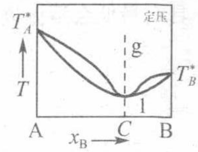


图 5-12

在 p-x 图上有最高点者，在 T-x 图上就有最低点，这个最低点称为最低恒沸点，处在最低恒沸点时的混合物称为最低恒沸混合物

③ 负偏差在 p-x 图上有最低点

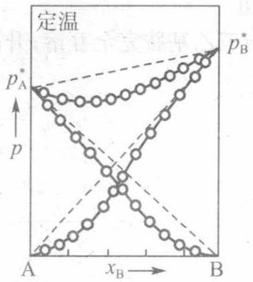


图 5-13

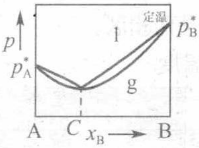


图 5-14

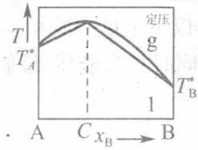


图 5-15

在 T-$x(y)$ 图上，处在最高恒沸点时的混合物称为最高恒沸混合物

(3) 部分互溶的双液系统

① 具有最高会溶温度

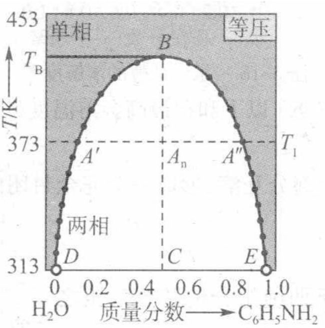


图 5-16

D 点：苯胺在水中的饱和溶解度；

E 点：水在苯胺中的饱和溶解度；

B 点：B点的温度 T_B 称为最高会容温度，高于 T_B，水与苯胺完全互溶；会溶温度越低，两液体间的互溶性越好。

DB 线是苯胺在水中的溶解度曲线；

EB 线是水在苯胺中的溶解度曲线。

② 具有最低会溶温度

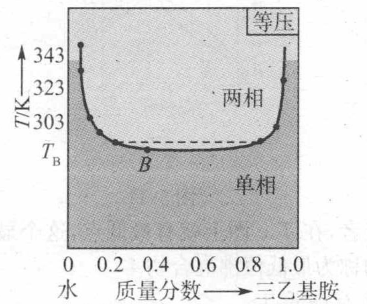


图 5-17　水 - 三乙基胺的溶解度图

T_B 称为最低会容温度，低于 T_B(约为 291.2 K)，水与三乙基胺完全互溶；升高温度，互溶度下降，出现分层。

T_B 以下是单一液相区，以上是两相区。

③ 同时具有最高、最低会溶温度

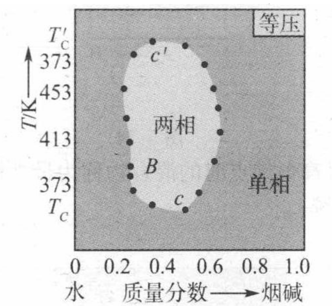


图 5-18　水 - 烟碱的溶解度图

在最低会溶温度(约 334 K) 以下和在最高会溶温度(约 481 K) 以上，两液体完全互溶。

在这两个温度之间只能部分互溶，形成一个完全封闭的溶度曲线，曲线之内是两液相共存区。

④ 不具有会溶温度

液面上的总蒸气压等于两纯组分饱和蒸气压之和，即 $p = p_A^* + p_B^*$

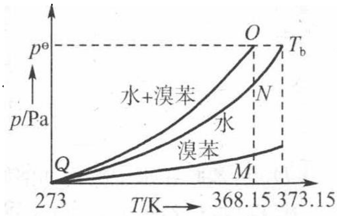


图 5-19

16. 二组分固液相图

绘制简单低共熔物的相图，常用的方法有热分析法和溶解度法。热分析法常用于熔点较高的合金系统，溶解度法常用于有一组分为液态的系统，如盐水系统。

(1) 固液完全不互溶的固液平衡 T-x 图有下列几种特征图形。

(a) 有简单低共熔混合物

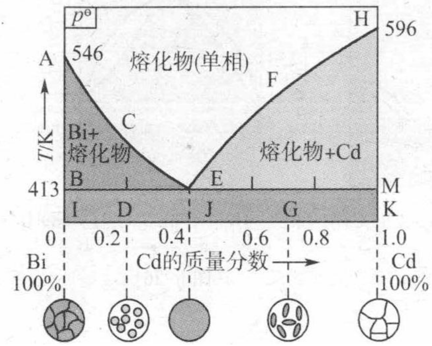


图 5-20

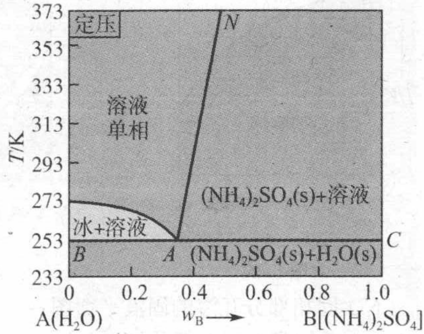


图 5-21

(b) 形成稳定化合物(又称具有相合熔点的化合物)

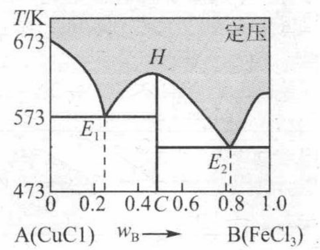


图 5-22

(c) 形成不稳定化合物(又称具有不相合熔点的化合物)

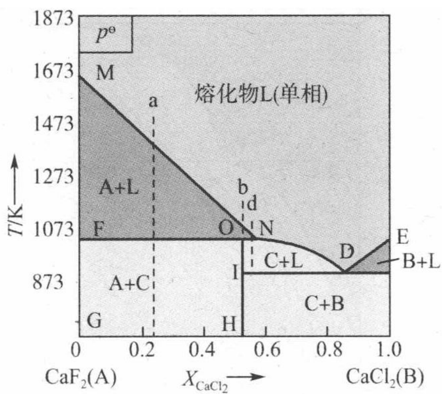


图 5-23

(2) 固液完全互溶的相图

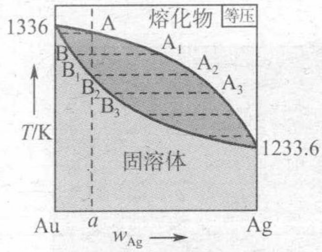


图 5-24

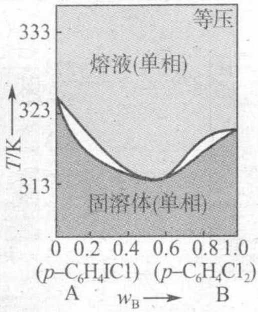


图 5-25

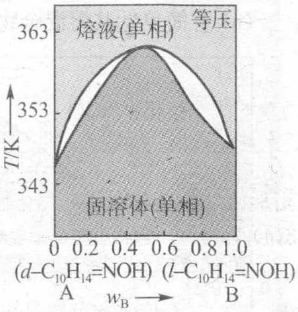


图 5-26

(3) 固相部分互溶的固液平衡图:

(a) 系统具有一个低共熔点

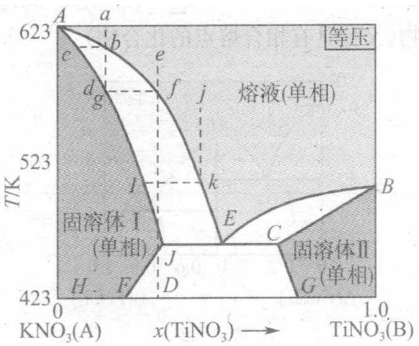


图 5-27

(b) 系统有一个转熔温度

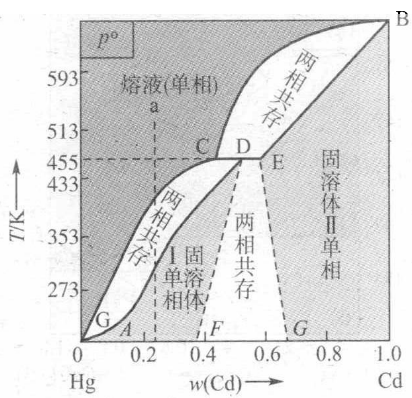


图 5-28

17. 三组分系统的相图

对于三组分系统 $C=3, f=3+2-\Phi=5-\Phi$,自由度最小为零,相数最多为 5;

$\Phi=1$
- 相数最小为 1，自由度最大为 4，此时无法用相图表示
- 保持温度或压力不变，$f^{*}=3$，用正三棱柱体表示，底面正三角形表示组成，柱高表示温度或压力；
- 保持温度和压力都不变，$f^{**}=2$ 可用正三角形平面图表示

(1) 部分互溶的三液体系统

① 有一对部分互溶系统：帽形区内为两相区，帽形区外为单相区 a_nb_n 为连接线，a_n 和 $b_n(n=1,2,3,4)$ 为相点，表示一对共轭溶液的组成，O 点为两相转变为一相的临界点。

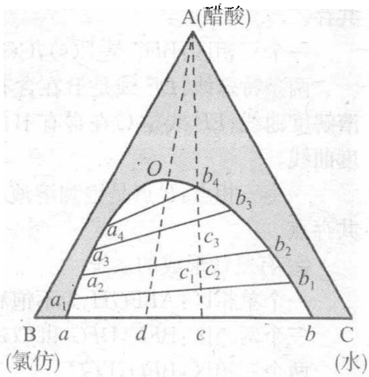


图 5-29

② 有两对部分互溶系统

相图上出现了两个溶液分层的帽形区，帽形区之外是溶液单相区

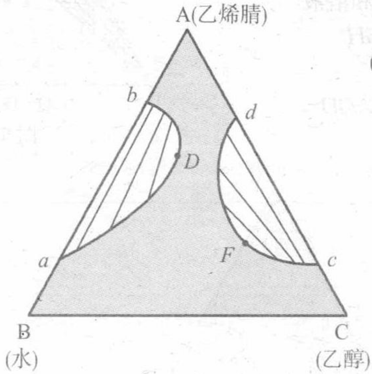


图 5-30

③ 有三对部分互溶系统

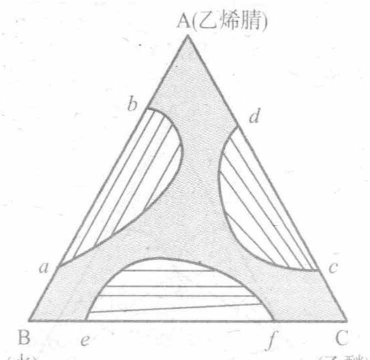


图 5-31

(2) 二固体和一液体的水盐系统

① 固体盐 B,C 与水的系统

一个单相区:ADFE 是不饱和溶液单相区

两个两相区:BDF 是 B(s) 与其饱和溶液两相共存;*CEF* 是 C(s) 与其饱和溶液两相共存。

一个三相区:B*F*C 是 B(s),C(s) 与组成为 *F* 的饱和溶液三相共存。

两条特殊线:*DF* 线是 B 在含有 C 的水溶液中的溶解度曲线;*EF* 线是 C 在含有 B 的水溶液中的溶解度曲线

一个三相点:*F* 点是饱和溶液与 B(s),C(s) 三相共存点

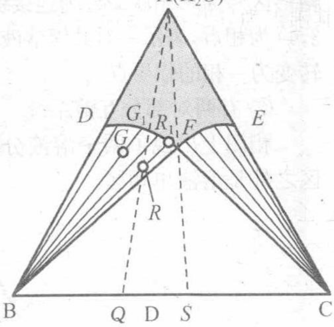


图 5-32

② 有复盐形成的系统

一个单相区:A*EFGH* 为不饱和溶液

三个两相区:B*EF*,D*FG* 和 C*GH*

两个三相区:B*FD*,D*G*C

三条饱和溶解度曲线:*EF*,*FG*,*GH*

两个三相点:*F* 和 *G*

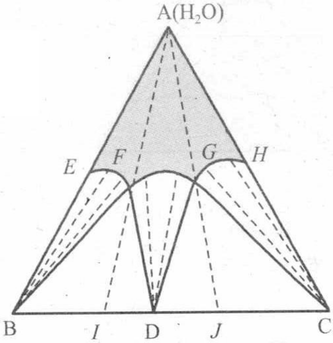


图 5-33

③ 有水合物生成的系统

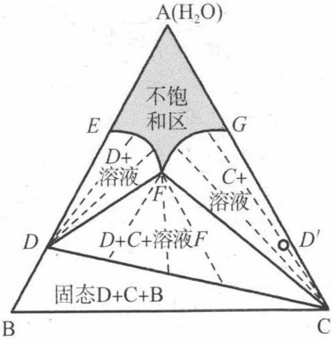


图 5-34

经典例题解析

例 1 A液体的正常沸点为 338 K，其气化热为 34.727 KJ·mol^{-1}，A液体和B液体可形成理想液态混合物。今将 1 mol 的 A 与 9 mol 的 B 混合形成理想液态混合物，其沸点为 320 K。试计算：

(1) 将组成 $x_A = 0.4$ 的这种理想液态混合物置于带活塞的汽缸内，开始时活塞与汽缸接触，若在 320 K 下渐渐降低活塞的压力，当液体出现第一个气泡时，气相组成 $y_A = ?$ 气相总压 $p_{总} = ?$

(2) 若将活塞上的压力继续减压，溶液在恒温 320 K 下继续气化，当最后只剩下一滴液体时，这一滴液体组成 $x_A = ?$ 气相组成 $y_A = ?$ 气相总压 $p_{总} = ?$

【思路探索】 ① 由克劳修斯-克拉贝龙方程 $\ln\frac{p^*_{A,2}}{p^*_{A,1}} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$，代入题意所给数据，求出纯溶剂 A 的蒸气后，再根据 Raoult 定律及 Dalton 分压定律求得第一个气泡的气相组成 y_A 以及气相总压 $p_{总}$。

② 系统剩最后一滴液体时，气相中 A 和 B 的组成和 A 与 B 形成的理想液态混合物的组成相同，即 $y_A = 0.4$，$y_B = 0.6$，然后根据 Dalton 分压定律及 Raoult 定律进行变形求解。

【解题过程】 (1) 由题意可知气化热为一常数。即 $\Delta_{vap}H_m = 34.72\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

由克劳修斯-克拉贝龙方程计算 320 K 时 A 的饱和蒸气压：

$$\ln\frac{p^*_{A,2}}{p^*_{A,1}} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

代入数据可得，
$$\ln\frac{101.325}{p^*_{A,1}} = -\frac{34\,727}{8.314}\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{320}\right)$$

$$\ln\frac{101.325}{p^*_{A,1}} = 0.6951$$

$$\frac{101.325}{p^*_{A,1}} = 2.004,\quad p^*_{A,1} = 50.56\ \mathrm{kPa}$$

320 K 时，$p_{总} = 101.325$ kPa

$$p_A = p_A^* \cdot x_A = 50.56\times 0.1\ \mathrm{kPa} = 5.056\ \mathrm{kPa}$$

$$p_B = p_{总} - p_A = (101.325 - 5.056)\mathrm{kPa} = 96.269\ \mathrm{kPa}$$

$$p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{96.269}{0.9}\ \mathrm{kPa} = 106.96\ \mathrm{kPa}$$

当 $x_A = 0.4$ 时：

$$p_A = p_A^* \cdot x_A = 50.56\times 0.4\ \mathrm{kPa} = 20.22\ \mathrm{kPa}$$

$$p_B = p_B^* \cdot x_B = 106.96\times 0.6\ \mathrm{kPa} = 64.18\ \mathrm{kPa}$$

$$p_{总} = p_A + p_B = (20.22 + 64.18)\ \mathrm{kPa} = 84.40\ \mathrm{kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p_{总}} = \frac{20.22}{84.40} = 0.239\,6$$

(2) 当剩下最后一滴液体时，气相组成 $y_A = 0.4, y_B = 0.6$

$$p_A = y_A p_总 = p_A^* \cdot x_A$$

$$p_B = y_B p_总 = p_B^* \cdot (1 - x_A)$$

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* (1 - x_A)}$$

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{y_A p_B^*}{y_B p_A^*} = \frac{0.4 \times 106.96}{0.6 \times 50.56}$$

$$x_A = 0.5851$$

$$p_总 = \frac{p_A^* x_A}{y_A} = \frac{50.56 \times 0.5851}{0.4} \text{ kPa} = 73.97 \text{ kPa}$$

例2 利用下列数据，粗略地描绘出 Mg-Cu 二组分凝聚系统相图，并标出各相区的稳定相。

Mg 与 Cu 的熔点分别为 648 ℃、1 085 ℃。两者可形成两种化合物 Mg_2Cu、$MgCu_2$，其熔点依次为 580 ℃、800 ℃。两种金属与两化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共溶混合物的组成(含 Cu 的质量分数)及低共熔点对应为 Cu：0.35，380 ℃；Cu：0.66，560 ℃；Cu：0.906，680 ℃。

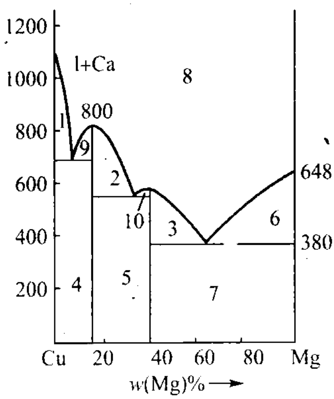


图 5-35

【解题过程】 $M(Cu) = 63.546 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$

$M(Mg) = 24.305 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-2}$

稳定化合物 $MgCu_2$ 中含 Mg 的质量百分数：

$w(Mg)\% = \{M(Mg)/[M(Mg) + 2M(Cu)]\} \times 100\%$

$= [124.305/(24.305 + 2 \times 63.546)] \times 100\%$

$= 16.05\%$

稳定化合物 Mg_2Cu 中含 Mg 的质量百分数：

$w(Mg)\% = \{2M(Mg)/[2M(Mg) + M(Cu)]\} \times 100\%$

$= [12 \times 24.305/(2 \times 24.305 + 63.546\ 0)] \times 100\%$

$= 43.34\%$

根据题给数据和上述计算，所绘出的 Cu-Mg 二组分凝聚系统的相图，如题图 5-35

所示。

相区	相态	相区	相态
1	l+Cu(s)	6	l+Mg(s)
2	l+$MgCu_2$(s)	7	Mg(s)+Mg_2Cu(s)
3	l+Mg_2Cu(s)	8	l
4	$MgCu_2$(s)+Cu(s)	9	l+$MgCu_2$(s)
5	Mg_2Cu(s)+$MgCu_2$(s)	10	l+Mg_2Cu(s)

例3 已知甲苯、苯在 90 ℃ 下纯液体的饱和蒸气压分别为 54.22 kPa 和 136.12 kPa。两者可形成理想液态混合物。取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中，始态为一定压力下 90 ℃ 的液态混合物。在恒温 90 ℃ 下逐渐降低压力，问

(1) 压力降到多少时，开始产生气相，此气相的组成如何？

(2) 压力降到多少时，液相开始消失，最后一滴液相的组成如何？

(3) 压力为 92.00 kPa 时，系统内气液两相平衡，两相的组成如何？两相的物质的量各为多少？

【思路探索】 根据低共熔二元系统相图的性质进行求解。

【解题过程】 原始溶液的组成为

$$x(苯)=\frac{m(苯)M(苯)}{m(苯)/M(苯)+m(甲苯)/M(甲苯)}$$

$$=\frac{M(甲苯)}{M(苯)+M(甲苯)}=\frac{92.141}{78.114+92.141}=0.541\ 2$$

$$x(甲苯)=1-x(苯)=0.458\ 8$$

(1) 刚开始出现气相时，可认为液相的组成不变，因此

$$p=x(苯)p^*(苯)+x(甲苯)p^*(甲苯)$$

$$=0.541\ 2\times136.12+0.458\ 8\times54.22=98.54\ \text{kPa}$$

$$y(苯)=\frac{x(苯)p^*(苯)}{p}=\frac{0.541\ 2\times136.12}{98.54}=0.747\ 6$$

(2) 只剩最后一滴液体时，可认为气相的组成等于原始溶液的组成

$$y(苯)=\frac{x(苯)p^*(苯)}{p^*(甲苯)+\{p^*(苯)-p^*(甲苯)\}x(苯)}$$

$$x(苯)=\frac{y(苯)p^*(甲苯)}{p^*(苯)-\{p^*(苯)-p^*(甲苯)\}y(苯)}$$

$$=\frac{0.541\ 2\times54.22}{136.12-\{136.12-54.22\}\times0.541\ 2}=0.319\ 7$$

$$p=p^*(甲苯)+\{p^*(苯)-p^*(甲苯)\}x(苯)$$

$$=54.22+(136.12-54.22)\times0.319\ 7=80.40\ \text{kPa}$$

(3) 根据(2) 的结果

$$p=p^*(甲苯)+\{p^*(苯)-p^*(甲苯)\}x(苯)$$

$$x(\text{苯})=\frac{p-p^*(\text{甲苯})}{p^*(\text{苯})-p^*(\text{甲苯})}=\frac{92.00-54.22}{136.12-54.22}=0.461\ 3$$

$$y(\text{苯})=\frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{p}=\frac{0.461\ 3\times 136.12}{92.00}=0.682\ 5$$

由杠杆规则知，

$$n(\mathrm{g})\{y(\text{苯})-x_0(\text{苯})\}=n(\mathrm{l})\{x_0(\text{苯})-x(\text{苯})\}$$

$$\frac{n(\mathrm{g})}{n(\mathrm{l})}=\frac{\{x_0(\text{苯})-x(\text{苯})\}}{\{y(\text{苯})-x_0(\text{苯})\}}=\frac{0.541\ 2-0.461\ 3}{0.682\ 5-0.541\ 2}=0.565\ 5$$

$$n(\mathrm{g})+n(\mathrm{l})=200.0\times\left(\frac{1}{78.114}+\frac{1}{92.141}\right)=4.730\ 9$$

$$n(\mathrm{l})=\frac{4.730\ 9}{1+0.565\ 5}=3.022\ \mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{g})=4.730\ 9-n(\mathrm{l})=1.708\ 9\ \mathrm{mol}$$

例 4 $CaCO_3$(s) 在不同温度下达到分解平衡，这时 CO_2 的压力见表所示。

T/K	773	873	973	1 073	1 170	1 273	1 373
p_{CO_2}/Pa	9.7	245	2 959	2.23×10^4	1.01×10^4	3.92×10^2	1.17×10^6

(1) 给出 p-T 图，指出各区中的相。

(2) 若在不含 CO_2 的空气中，$CaCO_3$ 在常温下能否分解？

(3) 若在一个带盖的坩埚中加热(设压力与外界相等，但空气不能进入坩埚)，问在什么温度下能完全分解。

(4) 烧生石灰时，若窑中气体不与外界对流，为了使 $CaCO_3$ 不断分解，应如何调节窑中的温度？

(5) 若用焦炭进行燃烧，通入空气中的量刚能使所有的焦炭燃烧为 CO_2，燃烧后的气体从窑顶逸出，在这种情况下窑的温度应维持多少度？

【思路探索】 系统刚开始出现气相时，可以认为液相的组成不变，同理，体积剩最后一滴液体时，气相的组成与原始溶液的组成相同，再根据 Dalton 分压定律及 Raoult 定律代入数据求解，相压内某一点达到气、液两相平衡时，两相的组成用杠杆规则求解。

【解题过程】 (1) 绘制 $CaCO_3$ 的分解温度和分解压力的关系图即 p-T 图，(图 5-36)。

图中曲线为 $CaCO_3$ 分解达平衡时的三相共存。

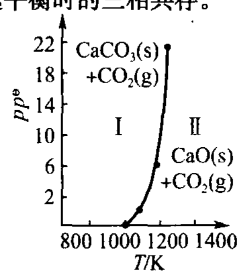


图 5-36

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

在区域Ⅰ中，当温度恒定时，$CO_2(g)$ 的压力大于分解平衡时的压力，此时分解反应向左移动，CaO(s) 全部转化为 $CaCO_3(s)$，$CaCO_3(s)$ 和 $CO_2(g)$ 两相共存。在区域Ⅱ中，当温度恒定时，$CO_2(g)$ 的压力小于平衡压力，反应向右移动，$CaCO_3(s)$ 全部分解为 CaO(s) 和 $CO_2(g)$，为 CaO(s) 和 $CO_2(g)$ 两相共存区。

(2) 从图中看出，若在不含 CO_2 的空气中加热 $CaCO_3(s)$，温度略小于 800 K 即开始分解。故常温下在不含有 $CO_2(g)$ 气体的空气中 $CaCO_3(s)$ 不能分解。

(3) 假设坩埚盖没有重量，需要 $p_{CO_2} = 101\ 325$ Pa 时方能使 $CaCO_3(s)$ 开始分解。若要完全分解，必须使 $p_{CO_2} > 101\ 325$ Pa，此时温度必须大于 1 170 K。

(4) 窑内空气中含 CO_2 量忽略不计，开始分解温度略低于 773 K 即可。由于窑中空气不与外界对流，窑内 p_{CO_2} 逐渐增大，其分解温度也不断升高。在窑壁强度允许的前提下，应提高窑内温度才能使 $CaCO_3$ 不断分解。

(5) 空气中氧的分压为 $0.21 \times 101\ 325 = 21\ 278$ Pa

$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

窑中 $CO_2(g)$ 分压也为 21 278 Pa，相应于该压力的平衡温度从图中可见为1 073 K 左右，所以窑中将维持 1 073 K 左右的温度。

例 5 请在下列二组分金属等压固液 T-x 图上完成下列各项：

(1) 注明各区相态。

(2) 指出相图中哪些情况下系统的自由度为零，并说明理由。

(3) 绘制指定点的步冷曲线。

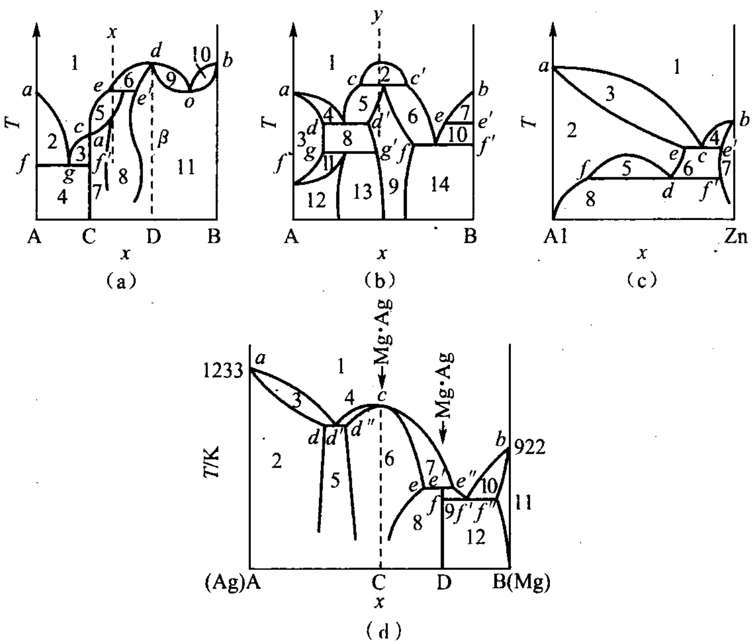


图 5-37

【思路探索】 分析题意所给相图进行求解。

【解题过程】 (1),(2) 图 5-37(a)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l(熔化物)			
2	$l+s_A$			
3	$l+s_C$	点 a(A 的熔点)	l_A+s_A	$f^*=C+1-\Phi$
4	s_A+s_C	点 b(B 的熔点)	l_B+s_B	$=1+1-2$
5	$l+\alpha$	点 c(稳定化合物 C 的熔点)	l_C+s_C	$=0$
6	$l+\beta$	点 d(稳定化合物 D 的熔点)	l_D+s_D	$f^*=C+1-\Phi$
7	α(固溶体)	点 o(B 和 D 的最低共熔点)	$l+\beta$	$=2+1-3$
8	$\alpha+\beta$	ee' 三相线	$l+\alpha+\beta$	$=0$
9	$l+\beta$	ff' 三相线	s_A+l+s_C	
10	$l+\beta$			
11	β(固溶体)			

图 5-37(b)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l(熔化物)			
2	l_L+l_2			
3	α(固溶体)			
4	$l+\alpha$			
5	$l+\gamma$	点 a(A 的熔点)	l_A+s_A	$f^*=C+1-\Phi$
6	$l+\gamma$	点 b(B 的熔点)	l_B+s_B	$=1+1-2$
7	$l+s_{B_1}$	cc' 三相线	$l_1+l_2+\gamma$	$=0$
8	$\alpha+\gamma$	dd' 三相线	$l+\alpha+\gamma$	
9	γ(固溶体)	ee' 三相线	$l+s_{B_1}+s_{B_2}$	$f^*=C+1-\Phi$
10	$l+s_{B_2}$	ff' 三相线	$l+\gamma+s_B$	$=2+1-3$
11	$\alpha+\beta$	gg' 三相线	$\alpha+\beta+\gamma$	$=0$
12	β(固溶体)			
13	$\beta+\gamma$			
14	$\gamma+s_B$			

图 5-37(c)

相压	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	I(熔化物)	点 a(Al 的熔点)	$I_A + s_A$	$f^* = C+1-\Phi$
2	α(固溶体)	点 b(Zn 的熔点)	$I_B + s_B$	$= 1+1-2$
3	α+I	点 c(Al 和 Zn 的最低共熔点)	α+I+β	$= 0$
4	$I+s_B$	d 点	$\alpha_1+\alpha_2+\beta$	$f^* = C+1-\Phi$
5	$\alpha_1+\alpha_2$	ee' 三相线	α+I+β	$= 2+1-3$
6	α+β	ff' 三相线	$\alpha_1+\alpha_2+\beta$	$= 0$
7	β(固溶体)			
8	α+β			

图 5-37(d)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	I	点 a(Ag 的熔点)	$I_{AB} + s_{Ag}$	$f^* = C+1-\Phi$
2	α(固溶体)	点 b(Mg 的熔点)	$I_{Mg} + s_{Mg}$	$= 1+1-2$
3	α+I	点 c(化合物 C 的相合熔点)	$I_C + s_C$	$= 0$
4	I+β	$dd'd''$ 三相线	$\alpha + I_d + \beta$	$f^* = C+1-\Phi$
5	α+β	$ee'e''$ 三相线	$\beta + s_D + I_{e''}$	$= 2+1-3$
6	β(固溶体)	$ff'f''$ 三相线	$s_D + I_f + \gamma$	$= 0$
7	β+I			
8	$\beta+s_D$			
9	s_D+I			
10	I+γ			
11	γ(固溶体)			
12	$s_D+\gamma$			

(3) 绘制指定点步冷线

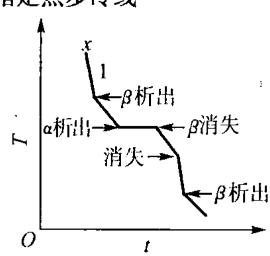


图 5-37(e)

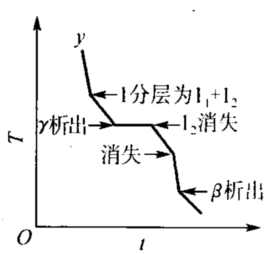


图 5-37(f)

例 6 已知 101.325 kPa 下固体 A、B 的熔点分别为 500 ℃ 和 800 ℃，它们可生成固体化合物 AB(s)，AB(s) 加热至 400 ℃ 时分解为 $AB_2(s)$ 和 $x_B = 0.40$ 的液相，$AB_2(s)$ 在 600 ℃ 分解为 B(s) 和 $x_B = 0.55$ 的液相。该系统有一个低共熔点，温度为

300 ℃，对应的组成为 $x_B = 0.10$。

(1) 请粗略绘出该系统的熔点组成图，并标示图中各区的相态及成分；

(2) 将 $x_B = 0.20$ 的液态 A、B混合物 120 mol 冷却到接近 300 ℃，然后再交替使用分离、加热的手段可获得纯 B(s)，最多可获得 B(s) 的物质的量是多少？

【思路探索】 根据二组分低共熔系统相图的性质及冷却曲线的概念和性质进行求解。

【解题过程】 (1) 熔点组成图如图 5-38 所示。

(2) 设冷却到接近 300 ℃ 时析出 AB(s) 物质的量为 n_1，则

$$\frac{n_1}{120\ \text{mol} - n_1} = \frac{0.20 - 0.10}{0.50 - 0.20}$$

$$n_1 = 30\ \text{mol}$$

将分离出的 30 mol AB(s) 加热至刚刚超过 400 ℃。设所得 AB_2(s) 物质的量为 n_2，

则
$$\frac{n_2}{30\ \text{mol} - n_2} = \frac{0.50 - 0.40}{0.67 - 0.50}$$

解得
$$n_2 = 11.11\ \text{mol}$$

将分离出的 11.11 mol $(AB)_2$(s) 加热至刚刚超过 600 ℃，设所得的 B(s) 物质的量为 n_B，则

$$\frac{n_B}{11.11\ \text{mol} - n_B} = \frac{0.67 - 0.55}{1.00 - 0.67}$$

解得
$$n_B = 2.96\ \text{mol}$$

故最多可得到纯 B 2.96 mol。

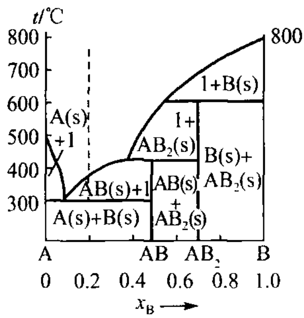


图 5-38′

历年考研真题评析

例 1 **(北京工业大学，2000 年)** 已知 CCl_4(l) 的蒸气压与温度的关系 $\ln\frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{3\,637.12}{T/\text{K}} + C$，其正常沸点为 350 K。100 ℃ 时，$SnCl_4$(l) 的蒸气压 $p_B^* = 66.66$ kPa。

若 $CCl_4(l)$ 和 $SnCl_4(l)$ 组成理想液态混合物，在 100 kPa 压力下，加热该液态混合物到 100 ℃ 时开始混腾。试求：

(1) 计算 $CCl_4(l)$ 的摩尔气化热 $\Delta_{vap}H_m^*$ 及正常沸点的摩尔气化熵 $\Delta_{vap}S_m^*$；

(2) 绘出此二组分液态混合物在 100 ℃ 时的蒸气压—组成图(图 5-39)(绘图时以 A 代表 CCl_4，以 B 代表 $SnCl_4$)；

(3) 计算液态混合物在 100 kPa，100 ℃ 的平衡液相组成及沸腾时第一个气泡的组成。

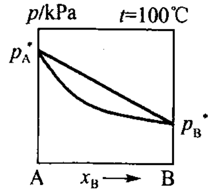


图 5-39

【思路探索】 由题意所给的关系式结合 Clausius-clapeyron 方程式求 $\Delta_{vap}H_m^*$ 以及 $\Delta_{vap}S_m^*$，由 CCl_4 正常沸点是 350 K，结合题意所给关系式，求出常数 C 进而求得 100 ℃ 时的 p_A^*，然后根据 Dalton 分压定律以及 Raoult 定律求平衡时液相组成以及沸腾时第一个气泡的组成。

【解题过程】 (1) 由题意可知，$CCl_4(l)$ 的蒸气压与温度的关系式 $\ln\frac{p}{Pa} = -\frac{3\ 637.1}{T/K} + C$，又由 clausius-clapeyron 方程的积分式 $\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\cdot\frac{1}{T} + C$ 可得

CCl_4 的 $\Delta_{vap}H_m^* = R\times 3\ 637.1\ kJ\cdot mol^{-1} = 30\ 239\ J\cdot mol^{-1}$

则 $\Delta_{vap}S_m^* = \Delta_{vap}H_m^*/T_b = (30\ 239/350)\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = 86.4\ J\cdot mol^{-1}$

(2) 由题意可知，CCl_4 的正常沸点 $T_1 = 350$ K，则 $p_1 = 101\ 325$ Pa，代入题意所给的关系式可得

$\ln 101\ 325 = -\frac{3\ 637.1}{350} + C$，解之得 $C = 21.918$，

所以蒸气压与温度的关系式为 $\ln\frac{p}{Pa} = -\frac{3\ 637.1}{T/K} + 21.918$。

设 $T_2 = (100+237) = 373$ K 时，CCl_4 的蒸气压为 p_A^*，

则 $\ln\frac{p_A^*}{Pa} = -\frac{3\ 637.1}{373\ K} + 21.918$

解之得 $p_A^* = 192.348$ kPa，

由题意可知，100 ℃ 时 $SnCl_4(l)$ 的蒸气压 $p_B^* = 66.66$ kPa，

而 $CCl_4(l)$ 与 $SnCl_4(l)$ 又是完全互溶的理想液态混合物，绘出的蒸气压—组成图如图所示。

(3) 由题意可知 100 ℃ 时 $p = 100$ kPa，$p_A^* = 192.348$ kPa，$p_B^* = 66.66$ kPa，根据 palton 分压定律以及 Raoult 定律可得 $p = p_A^* x_A + p_B^*(1-x_A)$，代入数据，解之得，液相组成 $x_A = 0.265$，

$x_B = 1 - x_A = 0.735$

则气泡的组成：$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{192.35\times 0.265}{100} = 0.510$，$y_B = 0.490$。

例 2 **(华南理工，2009 年)** 银(Ag) 和锡(Sn) 构成的二元金属相图如图 5-40 所示，已知 Ag 和 Sn 的摩尔质量分别为 108，118.7 $g\cdot mol^{-1}$。根据相图请回答下列问题：

(1) 标出各区的相态；

(2) 指出三相平衡线并写出对应的三相平衡式(冷却过程)；

(3) 绘出组成为 a 和 b 熔融液冷却至室温对应的冷却曲线，并标明相变过程；

(4)D 点对应的组分数和条件自由度数；

(5) 在什么条件下，熔融液冷却可完全得到纯 $Ag_2Sn(s)$ 化合物？

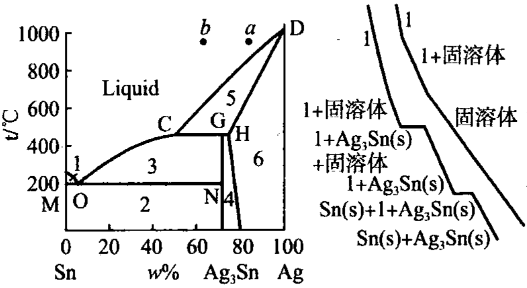


图 5-40

【思路探索】 根据二组分低共熔系统的相图的性质以及冷却曲线的概念，相律的内容读图进行求解。

【解题过程】 (1)1：Sn(s)＋l；2：Sn(s)＋$Ag_3Sn(s)$；3：l＋$Ag_3Sn(s)$；4：$Ag_3Sn(s)$＋固溶体；5：l＋固溶体；6：固溶体

(2)CGH：l＋固溶体 → $Ag_3Sn(s)$；MON：l → Sn(s)＋$Ag_3Sn(s)$

(3) 见图 5-40。

(4) 点 D 为 Ag(s) 的熔点，$C=1$；$F=C+1-P=1+1-2=0$

(5) 在 3 区所在的条件，熔融液。

例 3 **(中国石油大学，2001 年)** A、B 为部分互溶液－液混合物，25 ℃ 时，$p_A^*=10$ kPa，$p_B^*=15$ kPa，当 100 kPa 下 A＋B 平衡时分两相，其中 $x_A(\alpha相)=0.9$，$x_A(\beta相)=0.1$ 试求：

(1) 25 ℃ 在 1 mol A 中加入 B，使体系由浊变清时，B 的加入量；

(2) 25 ℃ 向上述混合液中继续加入 B，使体系由浊变清时，B 的加入量；

(3) 若 25 ℃，20 kPa 时，平衡气相的组成为 $y_A=0.6$，则液相活度系数 $\gamma_A(\alpha)$、$\gamma_A(\beta)=?$

(4) 根据以上数据，画出 25 ℃ 时体系的气液平衡 p-x 图。

(5) 体系的 T-x 图是否会出现最高共沸点？

【思路探索】 本题考察的是部分互溶液－液混合物的相图，结合溶液的活度及活度系数，Dalton 分压定律以及 Raoult 定律进行求解计算。

【解题过程】 (1) 在 1mol A 中加入 n_B mol B，

$$x_A(\alpha 相)=0.9=\frac{1}{1+n_B},n_B=\frac{1}{0.9}-1=0.111\ \text{mol}$$

(2) $x_A(\beta相)=0.1$，$x_A(\alpha 相)=0.1=\dfrac{1}{1+n_B}$，$n_B=9$ mol

(3) $\gamma_A(\alpha)=\dfrac{p_A}{p_A^* x_A}=\dfrac{py_A}{p_A^* x_A}=\dfrac{20\times 0.6}{10\times 0.9}=1.333$

$$\gamma_B(\beta)=\frac{py_B}{p_B^* x_B}=\frac{20\times0.6}{10\times0.1}=12$$

(4) p-x 图,如图 5-41

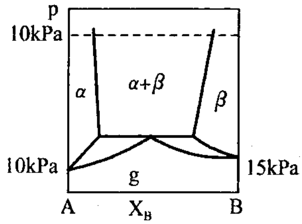


图 5-41

(5) 体系的 T-x 图不会出现最高共沸点,而会出现最低共沸点。

本章教材习题全解

1. $Ag_2O(s)$ 分解的反应方程为 $Ag_2O(s) = 2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$。当用 $Ag_2O(s)$ 进行分解达平衡时,系统的组分数、自由度数和可能平衡共存的最大相数各为多少?

【思路探索】 本题考察的是相律 $f=C-\Phi+2$,在应用相律时,首先计算自由度 f,计算 f 时的关键是确定系统的组分数 C,而 $C=S-R-R'$。

【解题过程】 独立组分数的公式:$C=S-R-R'$

独立化学平衡关系数 $R=1$,物种数 $S=3$,没有浓度限制关系,$R'=0$,

故独立组分数 C 为:$C=3-1-0=0$

$Ag_2O(s)$ 一开始分解,就有三个相存在,即 $\Phi=3$(2 个固相,1 个气相)

根据相律 $f=C+2-\Phi=2+2-3=1$

自由度为零时,相数最多,即 $\Phi=C-f+2=2-0+2=4$

所以系统组分数为 2,自由度数为 1,相数最多为 4。

2. 指出下列各系统的组分数、相数和自由度数各为多少。

(1) $NH_4Cl(s)$ 在抽空容器中,部分分解为 $NH_3(g)$、$HCl(g)$ 达平衡;

(2) $NH_4Cl(s)$ 在含有一定量 $NH_3(g)$ 的空器中,部分分解为 $NH_3(g)$、$HCl(g)$ 达平衡;

(3) $NH_4HS(s)$ 与任意量的 $NH_3(g)$ 和 $H_2S(g)$ 混合,达分解平衡;

(4) 在 900 K 时,$C(s)$ 与 $CO(g)$、$CO_2(g)$、$O_2(g)$ 达平衡。

【解题过程】 (1) 根据题意所涉及到的平衡反应为:

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+HCl(g)$$

$S=3, C=S-R-R'(R=1, R'=1)[NH_3]=[HCl]$,故组分数 $C=1$;

相数 $\Phi=2$(1 个固相,1 个气相),所以自由度数 $f=C-\Phi+2=1$

(2) 若在系统中加入少量 $NH_3(g)$ 后,没有了浓度限制条件,即 $R'=0$,

则组分数 $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

相数 $\Phi = 2$(1 个固相,1 个气相)

自由度数 $f = C - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$

(3) 系统所涉及到的平衡反应为 $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$

组分数 $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

相数 $\Phi = 2$(1 个固相,1 个气相)

自由度数 $f = C - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$

(4) 温度为 900 K 系统存在着四个化学平衡:

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g) \quad ①$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g) \quad ②$$

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \quad ③$$

$$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g) \quad ④$$

不过这四个化学平衡之间不是相互独立的,它们存在着以下的相互联系:

①+②=③,①-②=④,系统中只有两个独立的化学平衡关系式。

所以独立组分数:$C = S - R - R' = 4 - 2 - 0 = 2$

相数:$\Phi = 2$(1 个固相,1 个气相)

自由度数:$f = C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 0$

3. 在制水煤气的过程中,有五种物质 $C(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$、$H_2(g)$ 和 $H_2O(g)$ 建立如下三个平衡。试求系统的独立组分数。

$$C(s) + H_2O(g) = H_2(g) + CO(g) \quad ①$$

$$CO_2(g) + H_2(g) = H_2O(g) + CO(g) \quad ②$$

$$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g) \quad ③$$

【思路探索】 考察组分数 $C = S - R - R'$,关键是判断独立的化学平衡的数目 R。

【解题过程】 平衡 ③ 可由平衡 ① 和平衡 ② 相加得到,所以,独立的化学平衡只有两个即 $R = 2$

则独立组分数 $C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$

4. 已知 $Na_2CO_3(s)$ 和 $H_2O(l)$ 可以生成如下三种水合物:$Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$,$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$ 和 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$ 试求

(1) 在大气压下,与 Na_2CO_3 水溶液和冰平衡共存的水合盐的最大值;

(2) 在 298K 时,与水蒸气平衡共存的水合盐的最大值。

【思路探索】 由题意判断物种数 $S = 5$,独立的化学平衡数 $R = 3$,则组分数 $C = S - R = 2$,对于(1) 和(2) 分别指定压力和温度,故相律可写为 $f^* = C - \Phi + 1 = 3 - \Phi$,由此来判断。

【解题过程】 在没有水合物生成时,$S = 5, R = 3, R = 0 \quad C = S - R - R' = 2$

每生成一种水合物即 S 增加 1,相应的就增加一个化学平衡的条件 R 增加 1,由独立组分数的公式 $C = S - R - R'$,则组分数不变,恒等于 2。

(1) 在大气压力下的恒压下,最大相数:$\Phi = C - f^* + 1$

f^* 最小为 0，由 $C=2$，Φ 最大为 3

现已有冰和 Na_2CO_3 水溶液两相，故水合盐最多只能有一种。

(2) 在 298 K 的恒温下，同理最大相数：$\Phi = C - f^* + 1$

即 f^* 最小为零，Φ 最多为 3 相，因此最多只能有两种水合盐与水蒸气平衡共存。

5. 在不同的温度下，测得 $Ag_2O(s)$ 分解时氧气的分压如下：

T/K	401	417	443	463	486
$p(CO_2)$/kPa	10	20	51	101	203

试问(1) 分别于 413 K 和 423 K 时，在空气中加热银粉，是否有 $Ag_2O(s)$ 生成？

(2) 如何才能使 $Ag_2O(s)$ 加热到 44 K 时而不分解？

【解题过程】 $Ag_2O(s)$ 分解反应 $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$

空气中 $O_2(g)$ 的分压为 $0.21 \times 101.325\ \text{kPa} = 21.278\ \text{kPa}$

绘制 $Ag_2O(s)$ 分解平衡时的 p-T 曲线，如图 5-42 所示。曲线的左上方为 $Ag_2O(s)$ 与 $O_2(g)$ 的稳定区，因为在此区域 $O_2(g)$ 的压力大于分解压力，$O_2(g)$ 充足的条件下，反应左移，$Ag(s)$ 全部反应掉。曲线右下方是为 $Ag(s)$ 与 $O_2(g)$ 共存的稳定区，因为在此区域 $O_2(g)$ 的压力小于分解压力，$Ag_2O(s)$ 分解为 $Ag(s)$ 与 $O_2(g)$。

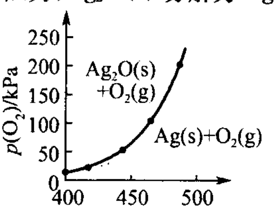


图 5-42

(1) 在 413 K 时，$Ag_2O(s)$ 的平衡分解时 $O_2(g)$ 分压从曲线上查得大约为 16.0 kPa，小于空气中氧气的分压，所以有 $Ag_2O(s)$ 生成，.

423 K 时，Ag_2O 的分解压力大约为 25 kPa，大于空气中 O_2 的分压(21 kPa)，Ag_2O 会分解。所以 423 K 时在空气中加热银粉，不会有 Ag_2O 生成。

(2)443 K 时，$Ag_2O(s)$ 的分解压力为 51 kPa，只有空气中 O_2 的分压大于 51 kPa 时，$Ag_2O(s)$ 才不会分解

6. 通常在大气压力为 101.3 kPa 时，水的沸点为 373 K，而在海拔很高的高原上，当大气压力降为 66.9 kPa 时，这时水的沸点为多少？已知水的标准摩尔汽化热为 40.67 kJ · mol^{-1}，并设其与温度无关。

【解题过程】 根据 Clausius-Clapeyron 方程 $\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

将题意所给数据代入可得：

$$\ln\frac{66.9\ \text{kPa}}{101.3\ \text{kPa}} = \frac{40.67\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373\ \text{K}} - \frac{1}{T_2}\right),$$

解之得，$T_2 = 361.6\ \text{K}$

所以外压为 66.9 kPa 时，水的沸点为 361.6 K。

7. 某种溜冰鞋下面的冰刀与冰接触面的长为 7.62 cm，宽为 2.45×10^{-3} cm。若某运动员体重为 60 kg，试求：

(1) 运动员施加于冰面的总压力；

(2) 在该压力下冰的熔点。已知冰的摩尔熔化热为 6.01 kJ·mol^{-1}，冰的正常熔点为 273 K，冰和水的密度分别为 920 kg·m^{-3} 和 1 000 kg·m^{-3}。

【解题过程】 (1) 一双溜冰鞋下有两把冰刀，冰刀的面积为：

$$(2\times7.62\times10^{-2}\times2.45\times10^{-5})\text{m}^2=3.73\times10^{-6}\ \text{m}^2$$

所以冰所受压力为

$$p=\left(\frac{60\times9.8}{3.73\times10^{-6}}\right)\text{Pa}=1.58\times10^{8}\ \text{Pa}$$

(2) $\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}=V_{\text{m}}^{1}-V_{\text{m}}^{2}$

$$=0.018\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times\left(\frac{1}{1\ 000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}-\frac{1}{920\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\right)$$

$$=-1.556\times10^{-6}\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$$

根据 Clapeyron 方程 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T\Delta V_{\text{m}}}$

即 $\int_{p_1}^{p_2}\mathrm{d}p=\int_{T_1}^{T_2}\dfrac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus}}{T\Delta V_{\text{m}}}\mathrm{d}T$，代入数据可得

$$1.58\times10^{8}\ \text{Pa}-1.01\times10^{5}\ \text{Pa}=\frac{6.01\times10^{3}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.566\times10^{-6}\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}}\ln T_2/T_1$$

所以 $-0.041\ 14=\ln T_2/273\ \text{K}$

所以 $T_2=262.2$ K。

8. 已知在 101.3 kPa 时，正已烷的正常沸点为 342 K，假定它符合 Trouton 规则，即 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/T_{\text{b}}\approx88\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，试求 298 K 时正已烷的蒸气压。

【解题过程】 由题意根据 Trouton 规则知，$\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}}=C$，$C=88\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，则正已烷的汽化热

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=CT_{\text{b}}=88\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times342\ \text{K}=3.0\times10^{4}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据 Clapeyron-Clausius 方程 $\ln\dfrac{p_2}{p_1}=\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$

将题意所给数据代入可得：

$$\ln\frac{p_2}{101.3\ \text{kPa}}=\frac{3.0\times10^{4}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\times\left(\frac{1}{342\ \text{K}}-\frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

解之得：$p_2=21.33$ Pa

9. 从实验测得乙稀的蒸气压与温度的关系为

$$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right)=-\frac{1\ 921\ \text{K}}{T}+1.75\ln\frac{T}{\text{K}}-1.928\times10^{-2}\frac{T}{\text{K}}+12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5 K 时的摩尔蒸发焓变。

【解题过程】 由 Clausius-Clapeyron 方程 $\dfrac{\mathrm{d}\ln(p/\text{Pa})}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{RT^2}$

则 $$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}$$

根据题意可得 $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right)=-\frac{1\,921\ \text{K}}{T}+1.75\ln\frac{T}{\text{K}}-1.928\times10^{-2}\frac{T}{\text{K}}+12.26$

所以 $$\frac{\mathrm{d}\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right)}{\mathrm{d}T}=\frac{1\,921\ \text{K}}{T^2}+1.75\frac{1}{T}-1.928\times10^{-2}\frac{1}{\text{K}}$$

所以 $$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=RT^2\left(\frac{1\,921\ \text{K}}{T^2}+1.75\frac{1}{T}-1.928\times10^{-2}\frac{1}{\text{K}}\right)$$

$$=R(1\,921\ \text{K}+1.75T-1.928\times10^{-2}T^2\frac{1}{\text{K}})$$

当 $T=169.5$ K 时，代入数据可得

$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times[1\,921\ \text{K}+1.75\times169.5\ \text{K}-1.928\times10^{-2}\times(169.5\ \text{K})^2\frac{1}{\text{K}}]=13\,832\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

10. 已知液态砷 As(l) 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right)=-\frac{5\,665\ \text{K}}{T}+20.30$$

固态砷 As(s) 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right)=-\frac{15\,999\text{K}}{T}+29.76$$

试求砷的三相点的温度和压力。

【解题过程】 三相点的温度和压力是气液 p-T 线和气固 p-T 线的交汇点，固态与液态砷的 p,T 相等，由题意可知

气液关系 $\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{5\,665\ \text{K}}{T}+20.30$

气固关系 $\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{15\,999\text{K}}{T}+29.76$

$-\frac{5\,665\text{K}}{T}+20.30=-\frac{15\,999\text{K}}{T}+29.76$，解此等式可得

三相点的温度 $T=1\,092.4$ K

将 $T=1\,092.4$ K 代入任一方程可求出三相点的压力，代入气液关系式可得，

$\ln\frac{p}{\text{Pa}}=-\frac{5\,665\ \text{K}}{1\,092.4\ \text{K}}+20.30=15.114$，解之得

三相点的压力 $p=3.664\times10^6$ Pa

11. 在 298 K 时，纯水的饱和蒸气压为 3 167.4 Pa，若在外压为 101.3 kPa 的空气中，求水的饱和蒸气压为多少。空气在水溶解的影响可忽略不计。

【解题过程】 p_g^* 是液体与其蒸气的平衡蒸气压，p_g 是液面上除了蒸气外尚存在空气且总压为 p_e 时液体的蒸气压。

根据外压与蒸气压的关系，有 $\ln\frac{p_g}{p_g^*}=\frac{V_m(\text{l})}{RT}(p_e-p_g^*)$，代入数据可得

$$\ln\frac{p_g}{3\ 167.4\ \text{Pa}}=\frac{18.02\times10^{-6}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}}\times(101.3\times10^3\ \text{Pa}-3\ 167.4\ \text{Pa})$$
$$=7.127\times10^{-4}$$

解之得：$p_g=3\ 169.7$ Pa

所以外压为 101.3 kPa 时，水的饱和蒸气压为 3 169.7 Pa。

12. 在 360 K 时，水(A)与异丁醇(B)部分互溶，异丁醇在水相中的摩尔分数 $x_B=0.021$。已知水相中的异丁醇符合 Henry 定律，Henry 系数 $k_{x,B}=1.58\times10^6$ Pa。试计算与之平衡的气相中，水与异丁醇的分压。已知水的摩尔汽化热为 40.66 kJ·mol^{-1}，且不随温度而变化。设气体为理想气体。在 298 K 时，纯水的饱和蒸汽压为 3167.4 Pa。

【解题过程】 水相中溶质异丁醇符合 Henry 定律，溶剂水符合 Raoult 定律。

(1) 异丁醇的分压：$p_B=k_{x,B}x_B=1.58\times10^6\ \text{Pa}\times0.021=33\ 180\ \text{Pa}$

(2) 水的分压：$p_A=p_A^*x_A$

由题意可知：在 298 K 时，纯水的饱和蒸汽压为 3167.4 Pa，

根据 clausius-Clapeyron 方程 $\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}=\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$，代入数据可得，

$$\ln\frac{p_2}{3\ 167.4\ \text{Pa}}=\frac{40.66\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{298\ \text{K}}-\frac{1}{360\ \text{K}}\right)$$

解之得 $p_2=53.48$ kPa

根据 Henry 定律，$p_A=p_A^*x_A=53.48\ \text{kPa}(1-0.021)=52.36\ \text{kPa}$

13. 根据碳的相图，图 5-43，回答如下问题。

(1) 曲线 OA、OB、OC 分别代表什么意思？

(2) 指出 O 点的含义。

(3) 碳在常温、常压下的稳定状态是什么？

(4) 在 2 000 K 时，增加压力，使石墨转变成金刚石是一个放热反应。试从相图判断两者的摩尔体积哪个大？

(5) 试从相图上估计，在 2 000 K 时，将石墨转变为金刚石至少要加多大压力。

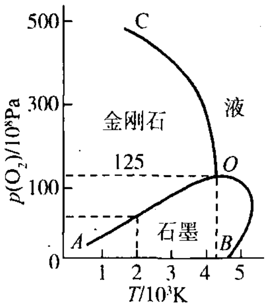


图 5-43

【思路探索】 单组分体系相图分析。

【解题过程】 (1)OA 是金刚石与石墨的晶形转变温度随压力变化的曲线，在线上金刚石与石墨两相平衡共存。OB 是石墨的熔点随压力变化的曲线，在线上石墨与液态碳两相平衡共存。OC 是金刚石的熔点随压力变化的曲线，在线上金刚石与液态碳两相平衡共存。

(2)O 点是三条曲线的交点，为三相点，即石墨、金刚石、液态碳三相平衡点，$\Phi=3$，$f=0$，该点的温度和压力是恒定的。

(3) 在常温、常压下，石墨更稳定。

(4) 石墨$\rightleftharpoons$金刚石

$\frac{dp}{dT}>0$(因为 OA 的斜率大于零)

$\Delta_{trs}H_m<0$(石墨转变为金刚石为放热反应)

故 $\Delta_{trs}V_m < 0$，即 $\Delta_{trs}V_m = V_{m,金刚石} - V_{m,石墨} < 0$

$V_{m,金刚石} < V_{m,石墨}$

即由石墨变成金刚石体积减小，石墨的摩尔体积较大。

(5) 由碳的相图知 2 000 K 时，将石墨变为金刚石需要 5×10^9 Pa 以上的压力。

14. 在外压为 101.3 kPa 的空气中，将水蒸气通入固体碘 $I_2(s)$ 与水的混合物中，进行水蒸气蒸馏。在 371.6 K 时收集馏出蒸气冷凝，分析馏出物的组成得知，每 100 g 水中含碘 81.9 g。试计算 371.6 K 时碘的蒸气压。

【思路探索】 根据 Dalton 分压定律 $p_B = p_总 \cdot y_B$，以及完全不互溶系统 $p_总 = p_A + p_B$。

【思路探索】 $I_2(s)$ 和水是完全不互溶系统，所以混合液面上的总压等于两纯组分蒸气压之和，即

$$p(H_2O) + p(I_2) = 101.3\ \text{kPa}$$

又因为 $\dfrac{p_{H_2O}}{p_{I_2}} = \dfrac{py_{H_2O}}{py_{I_2}} = \dfrac{n_{H_2O}}{n_{I_2}} = \dfrac{m_{H_2O}M_{I_2}}{m_{I_2}M_{H_2O}}$

$$= \frac{100\ \text{g}\times 254\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{81.9\ \text{g}\times 18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 17.21$$

所以 $\dfrac{101.3\times10^3\ \text{Pa} - p_{I_2}}{p_{I_2}} = 17.21$

解之得 $p_{I_2} = 5\ 563$ Pa

所以 371.6 K 时固态碘的蒸汽压为 5 563 Pa。

15. 水(A) 与氯苯(B) 互溶度极小，故对氯苯进行水蒸气蒸馏。在 101.3 kPa 的空气中，系统的共沸点为 365 K，这时氯苯的蒸气分压为 29 kPa。试求：

(1) 气相中氯苯的含量 y_B；

(2) 欲蒸出 1 000 kg 纯氯苯，需消耗多少水蒸气。已知氯苯的摩尔质量为112.5 g·mol^{-1}。

【解题过程】 101.3 kPa 的压力下，系统共沸，所以

$$p = p(H_2O) + p(氯苯) = 101.3\ \text{kPa}$$

由

$$p_B = py_B$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{29\ \text{kPa}}{101.3\ \text{kPa}} = 0.286$$

(2) $\dfrac{p_A}{p_B} = \dfrac{py_A}{py_B} = \dfrac{n_A}{n_B} = \dfrac{m_A/M_A}{m_B/M_B}$

$$\frac{(101.3-29)\ \text{kPa}}{29\ \text{kPa}} = \frac{m_A/(18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{1\ 000\ \text{kg}/(112.5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}$$

解之得 $m_A = 399.3$ kg

16. 在 273 K 和 293 K 时，固体苯的蒸气压分别为 3.27 kPa 和 12.30 kPa，液体苯在 293 K 时的蒸气压为 10.02 kPa。液体苯的摩尔汽化热为 34.17 kJ·mol^{-1}。试求：

(1)303 K 时液体苯的蒸气压；

(2) 固体苯的摩尔升华焓；

(3) 固体苯的摩尔熔化热。

【思路探索】 根据 clausius-clapeyron 方程代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 根据 Clausius-Clapeyron 方程 $\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

将题意所给数据代入可得：

$$\ln=\frac{p_2}{10.02\ \text{kPa}}=\frac{34\ 170\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{293\ \text{K}}-\frac{1}{303\ \text{K}}\right)$$

解之得：$p_2=15.91\ \text{kPa}$

(2) 根据 Clausius-Clapeyron 方程 $\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

代入题意所给数据：

$$\ln\frac{12.30\ \text{kPa}}{3.27\ \text{kPa}}=\frac{\Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{273\ \text{K}}-\frac{1}{293\ \text{K}}\right)$$，解之得

$$\Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯}=44.05\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 苯的相态变化可用下图表示：

$$苯(s)\xrightarrow{\Delta_{fus}H}苯(l)\xrightarrow{\Delta_{vap}H}苯(g)$$

$$苯(s)\xrightarrow{\Delta_{sub}H}苯(g)$$

$$\begin{aligned}\Delta_{fus}H^{\ominus}_{m,苯}&=\Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯}-\Delta_{vap}H^{\ominus}_{m,苯}\\&=44.05\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-34.17\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\&=9.88\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

17. 在 298 K 时，水(A) 与丙醇(B) 的二组分液相系统的蒸气压与组成的关系如下表所示，总蒸气压在 $x_B=0.4$ 时出现极大值。

x_B	0	0.05	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
p_B/Pa	0	1 440	1 813	1 893	2 013	2 653	2 584	2 901
$p_总$ /Pa	3 168	4 533	4 719	4 786	4 653	4 160	3 668	2 901

(1) 请画出 p-x-y 图，并指出各点、线和面的含义和自由度；

(2) 将 $x_B=0.56$ 的丙醇水溶液进行精馏，精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品？

(3) 若以 298 K 时的纯丙醇为标准态，求 $x_B=0.2$ 的水溶液中，丙醇的相对活度和活度因子。

【解题过程】 (1) 由题设数据计算气相的组成 $y_B=p_B/p_总$ 如下表所示：

x_B	0	0.05	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.0
p_B/Pa	0	1 440	1 813	1 893	2 013	2 653	2 584	2 901
$p_总$ /Pa	3 168	4 533	4 719	4 786	4 653	4 160	3 668	2 901
y_B	0	0.317 6	0.374 2	0.395 5	0.432 6	0.637 7	0.704 5	1

绘出 p-x-y 图如图 5-44 所示

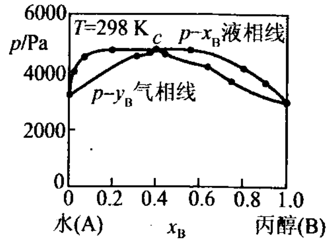


图 5-44

点:A— 纯水在 298 K 时蒸气压,$f^*=0$

B— 纯丙醇在 298 K 时蒸气压,$f^*=0$

C— 溶液蒸气压最高点 $f^*=0$

线:AaC,CbB 为液相线;

AdC,CeB 为气相线。

面:液相线上方为液相区,$f^*=2$;

气相线下方为气相区,$f^*=2$;

梭形区为 $g \rightleftharpoons 1$ 平衡两相区,$f^*=1$。

(2)$x_B=0.56$ 的丙醇水溶液系统点位于恒沸点的右方,并且纯丙醇的蒸气压低于恒沸物的蒸气压。所以,将 $x_B=0.56$ 的丙醇水溶液进行精馏时,精馏塔的顶部得到恒沸物,底部得到纯丙醇。

(3) 以纯丙醇为标准态时,$x_B=0.2$,溶液的活度为 a_B

根据 Raoult 定律,$p_B=p_B^* a_B$

所以 $a_B=p_B/p_B^*=1\ 813\ \text{Pa}/2\ 901\ \text{Pa}=0.625\ 0$

所以活度系数 $\gamma_B=\dfrac{a_B}{x_B}=\dfrac{0.625}{0.2}=3.125$

18. 在标准压力 100 kPa 下,乙醇(A) 和乙酸乙酯(B) 二元液相系统的组成与温度的关系如下表所示:

T/K	351.5	349.6	346.0	344.8	345.0	348.2	350.3
x_B	0	0.058	0.290	0.538	0.640	0.900	1.000
y_B	0	0.120	0.400	0.538	0.602	0.836	1.000

乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统有一个最低恒沸点。请根据表中数据:

(1) 画出乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统的 T-x-y 图;

(2) 将纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后加到精馏塔中,经过足够多的塔板,在精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品?

【解题过程】 (1) 乙醇和乙酸乙酯二元液相系统的 T-x-y 图如图 5-45 所示。

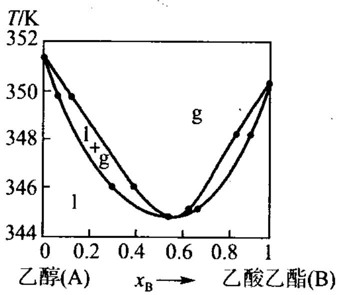


图 5-45

(2) 把纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后,若 $x_B<0.538$ 时,则精馏后在塔底得到乙

醇，在塔顶得到恒沸混合物；

$x_B = 0.538$ 时　得到恒沸混合物；

当原始组成 $x_B > 0.538$ 时，塔顶得到最低恒沸组成的沸合物，塔底得到纯乙酸乙酯。

19. 在标准大气压下，水(A) 与苯酚(B) 二元液相系统在 341.7 K 以下都是部分互溶。水层(1) 和苯酚层(2) 中，含苯酚的质量分数 w_B 与温度的关系如下表所示：

T/K	276	297	306	312	319	323	329	333	334	335	338
$w_{B,1}$	6.9	7.8	8.0	7.8	9.7	11.5	12.0	13.6	14.0	15.1	18.5
$w_{B,2}$	75.5	71.1	69.0	66.5	64.5	62.0	60.0	57.6	55.4	54.0	50.0

(1) 画出水与苯酚二元液相系统的 T-w 图；

(2) 从图中指出最高会溶温度和在该温度下苯酚的含量；

(3) 在 300 K 时，将水与苯酚各 1.0 kg 混合，达平衡后，计算此时水与苯酚共轭层中各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量；

(4) 若在(3) 中再加入 1.0 kg 水，达平衡后，再计算此时水与苯酚共轭层中各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量。

【解题过程】 (1) 水与苯酚的二元液相系统的 T-x 图如图 5-46 所示

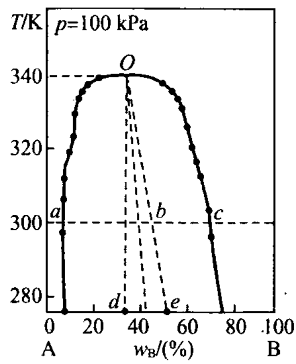


图 5-46

(2) 部分互溶的双液体系，在帽形区内系统分两相，称为共轭层，a 与 c 为共轭配对点，两共轭层的组成的平均值与温度近似呈线性关系，平均值对应点的连线与平衡曲线的交点所对应的温度即为会溶温度。

先求得平衡点连线得会溶温度约为 343 K，该温度下苯酚的含量 $w_B = 34\%$。

(3)300 K 时，将水与苯酚各 1.0 kg 混合，系统分为两层。

在 300 K 时，从图中得出，

$w_B(1) = 7.9\%$，$w_B(2) = 70.4\%$

设水层中总重量为：W_{H_2O}，酚总质量为 $W_{酚}$。

$W_{H_2O} + W_{酚} = 2.0$ kg

且 $W_{H_2O} \cdot w_B(1) + W_{酚} \cdot w_B(2) = 1$ kg

解得：$W_{H_2O} = 0.643$ kg，$W_{酚} = 1.357$ kg

(4) 在相同温度下，加入 1 kg 水后，w_B 不变，$w_B(1) = 7.9\%$，$w_B(2) = 70.4\%$

有：$W_{H_2O} + W_{酚} = 3.0$ kg，$W_{H_2O} \cdot w_B(1) + W_{酚} \cdot w_B(2) = 1$ kg

解出：$W_{H_2O} = 1.751$ kg　$W_{酚} = 1.249$ kg。

20. 已知活泼的轻金属 Na(A) 和 K(B) 的熔点分别为 372.7 K 和 336.9 K，两者可以形成一个不稳定化合物 $Na_2K(s)$，该化合物在 280 K 时分解为纯金属 Na(s) 和含 K 的摩尔分数为 $x_B = 0.42$ 的熔化物。在 258 K 时 Na(s) 和 K(s) 有一个低共熔化合物，

这时含K的摩尔分数为$x_B=0.68$。试画出Na(s)和K(s)的二组分低共熔相图，并分析各点，线和面的相态和自由度。

【解题过程】 Na和K的二组分低共熔相图如图5-47所示

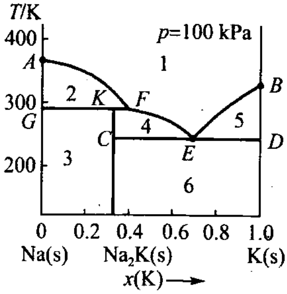


图5-47

各点的相态：

A点是纯Na(s)的熔点，$f^*=0$

B点是纯K(s)的熔点，$f^*=0$

K点是温度是$Na_2K(s)$的分解温度，也是Na(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.42$的熔化物三相平衡点，$f^*=0$。

E点是K(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.68$的熔化物三相平衡点，$f^*=0$。

各线的相态

GKF线是Na(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.42$的熔化物三相平衡线，$f^*=0$

CED线是K(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.68$的熔化物三相平衡线，$f^*=0$。

AF线是Na的固液平衡曲线，也是Na的凝固点降低曲线，在线上固液相平衡，$f^*=1$。

FE线是Na_2K固液平衡曲线，在线上固液两平衡，$f^*=1$。

BE线是K的固液平衡曲线，也是K的凝固降低曲线，在线上固液两线平衡$f^*=0$。

各相区的相态为

1:l，$f^*=2$

2:l+Na(s)，$f^*=1$

3:Na(s)+$Na_2K(s)$，$f^*=1$

4:l+$Na_2K(s)$，$f^*=1$

5:l+K(s)，$f^*=1$

6:K(s)+$Na_2K(s)$，$f^*=1$

21. 在大气压力下，NaCl(s)与水组成的二组分系统在252 K时有一个低共熔点，此时$H_2O(s)$、$NaCl\cdot 2H_2O(s)$和质量分数为0.223的NaCl水溶液三相共存。在264 K时，不稳定化合物$NaCl\cdot 2H_2O(s)$分解为NaCl(s)和质量分数为0.27的NaCl水溶液。已知NaCl(s)在水中的溶解度受温度的影响不大，当温度升高时，溶解度略有增加。

(1) 试画出NaCl(s)与水组成的二组分系统相图，并分析各部分相态；

(2) 若有1.0 kg质量分数为0.28的NaCl溶液，由433 K冷却到263 K，试计算能分离出纯的NaCl(s)的质量。

【思路探索】 考察二组分体系的相图，利用杠规则进行求解。

【解题过程】 (1) 由题意可知，不稳定化合物$NaCl\cdot 2H_2O$的组成为

$$w(\text{NaCl})=\frac{58.5}{58.5+2\times 18.02}=0.619$$

在$w(\text{NaCl})=0.619$(E点)处作垂线，至温度264 K(F点)，过E点作NaCl(s)、$NaCl\cdot 2H_2O(s)$和$w(\text{NaCl})=0.27$的NaCl水溶液的三相平衡线BF，B点的$w(\text{NaCl})=0.27$。

A点(252 K,$w(NaCl)=0.223$)是$H_2O(s)$、$NaCl\cdot 2H_2O(s)$和$w(NaCl)=0.223$的NaCl水溶液的三相点,过A点作三相平衡线。

将D点与水的冰点(273 K)连接得水的凝固点降低曲线。将A点、B点连接并延长可得到NaCl的溶解度曲线。绘制出二组分系统的相图如图5-48所示

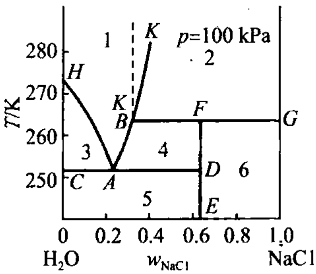


图5-48

(2)1.0 kg 28%的NaCl溶液,从433 K冷却到263 K时,析出NaCl(s)

在两相平衡线上,其析出NaCl的量,可以由杠杆规则求算。

$(1.00-0.28)x=(0.28-0.27)\times(1\ \text{kg}-x)$,解之得

$$x=0.01371\ \text{kg}$$

所以最多能析出0.013 71 kg纯NaCl(s)。

22. Zn(A)和Mg(B)形成二组分低共熔相图具有两个低共熔点,一个含Mg的质量分数为0.032,温度为641 K;另一个含Mg的质量分数为0.49,温度为620 K,在系统的熔液组成曲线上有一个最高点,含Mg的质量分数为0.157,温度为863 K。已知Zn(s)和Mg(s)的熔点分别为692 K和924 K。

(1)试画出Zn(A)和Mg(B)形成的二组分低共熔相图,并分析各区的相态和自由度;

(2)分别用相律说明,含Mg的质量分数为0.80和0.30熔化物从973 K冷却到573 K过程中的相变和自由度变化;

(3)分别画出含Mg的质量分数为0.80、0.49和0.30熔化物,从973 K冷却到573 K过程中的步冷曲线。

【思路探索】 对二组分固态部分互熔系统相图进行分析。

【解题过程】 (1)为了使相图比较清楚,将质量分数换算为摩尔分数

$w(Mg)$	0	0.032	0.157	0.30	0.49	0.80	1.00
$x(Mg)$	0	0.113	0.334	0.54	0.72	0.88	1.00

在溶液组成曲线上有一个最高点,同时有两个低共熔点,表明系统有稳定化合物生成,其中Mg的质量分数为0.157。

$Mg:Zn=0.334:(1-0.334)\approx 1:2$

所以稳定化合物的组成是Zn_2Mg。

Zn(A)与Mg(B)的二组分低共熔相图绘制如图5-49所示

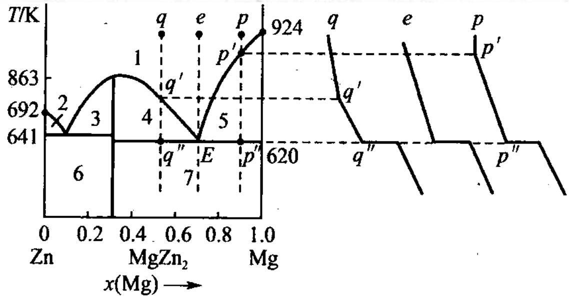


图 5-49

各相区的相态和自由度为

1:l溶液， $f^* = 2$

2:Zn(s)+l $f^* = 2$

3:稳定化合物 $Zn_2Mg(s)$+l $f^* = 2$

4:$Zn_2Mg(s)$+l $f^* = 2$

5:Mg(s)+l $f^* = 2$

6:Zn(s)+$Zn_2Mg(s)$ $f^* = 2$

7:Mg(s)+$Zn_2Mg(s)$ $f^* = 2$

(2)30% 的组成溶液：

$q-q'$ 过程中，相数为1，液态，自由度 $f = 2$；

q' 点时相数为 2(l+$Zn_2Mg(s)$)，$f^* = 0$；

$q' \sim q''$ 过程中，相数为 2(l+$Zn_2Mg(s)$)，$f^* = 1$

q'' 点时，相数为 3(l+$Zn_2Mg(s)$+Mg(s)) $f^* = 0$

q'' 以后，相数为 2($Zn_2Mg(s)$+Mg(s))，$f^* = 0$

80% 的组成溶液：

$p \sim p'$ 过程中，相数为1，液态，自由度 $f^* = 2$；

$p' \sim p''$ 过程中，相数为 2(液态+Mg(s))，自由度 $f^* = 1$；

$p'' \sim p'''$ 过程中，相数为 3(液态+$Zn_2Mg(s)$+Mg(s))，自由度 $f^* = 0$；

p''' 以后，相数为 2，($Zn_2Mg(s)$+Zn(s))，自由度 $f^* = 1$

(3) 步冷曲线如图 5-50 所示

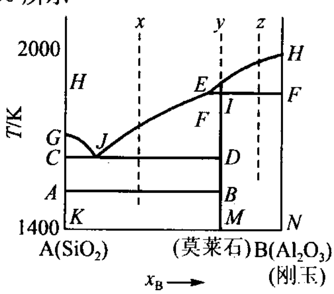


图 5-50

23. SiO_2—Al_2O_3 二组分系统在耐火材料工业上有重要意义，所示的相图是 SiO_2—Al_2O_3 二组分系统在高温区的相图，莫莱石的组成为 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$，在高温下 SiO_2 有白硅石和鳞石英两种变体，AB 线是两种变体的转晶线，在 AB 线之上是白硅石，在 AB 线之下是鳞石英。

(1) 指出各相区分别由哪些相组成？

(2) 图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存？

(3) 分别画出从 x,y,z 点将熔化物冷却的步冷曲线。

【解题过程】 (1)$GJEH$ 以上代表溶液 l；

GCJ 代表白硅石固体(s)＋l

$JEID$ 代表莫来石(s)＋l；

$CABD$ 代表白硅石(s)＋莫来石(s)

$AKMB$ 代表鳞石英(s)＋莫来石(s)；

HEF 代表刚玉(s)＋l

$IMNF$ 代表莫来石(s)＋刚玉(s)

(2) 三条水平线：

EF 线：溶液、莫莱石(s)、刚玉(s) 三相平衡共存。

CD 线：溶液、白硅石(s)、莫莱石(s) 三相平衡共存。

AB 线：白硅石(s)、磷石英(s)、莫莱石(s) 三相平衡共存。

(3)x、y、z 点冷却的步冷曲线如图 5-51 所示

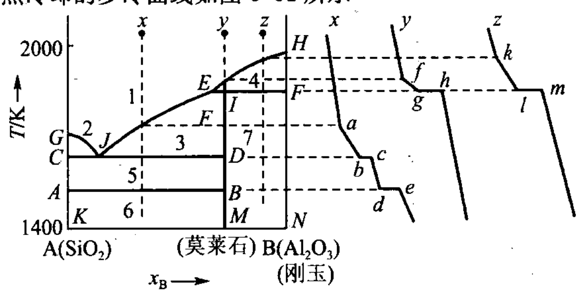


图 5-51

24. 分别指出下列三个二组分系统相图中，各区域的平衡共存的相数、相态和自由度。

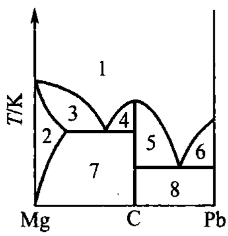


图 5-52(1)

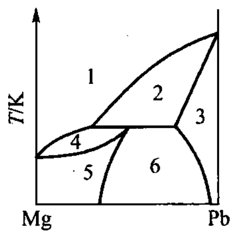


图 5-52(2)

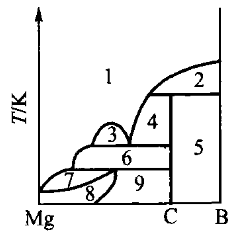


图 5-52(3)

【解题过程】 (1)Mg-Pb 相图

相区	相数	相态	条件自由度
1	1	液态	2
2	1	固熔体	2
3	2	液态＋固熔体	1
4	2	液态＋Mg-Pb 化合物(s)	1
5	2	液态＋Mg-Pb 化合物(s)	1
6	2	液态＋Pb(s)	1
7	2	Mg＋Mg-Pb 化合物(s)	1
8	2	Mg-Pb 化合物(s)＋Pb(s)	1

(2)Mg-Pt 相图

相区	相数	相态	条件自由度
1	1	液态	2
2	2	液态＋固熔体 α	1
3	1	固熔体 α	2
4	2	液态＋固熔体 β	1
5	1	固熔体 β	2
6	2	固熔体 α＋固熔体 β	1

(3)*A*-*B* 二组分别统相图

相区	相数	相态	条件自由度
1	1	液态	2
2	2	液态＋B(s)	1
3	2	液态 1＋液态 2	1
4	2	液态＋C(s)	1
5	2	C(s)＋B(s)	1
6	2	液态＋C(s)	1
7	2	固熔体	1
8	1	固熔体	2
9	2	固熔体＋C(s)	1

25. $UF_4(s)$、$UF_4(l)$ 的蒸气压与温度的关系分别由如下两个方程表示，试计算 $UF_4(s)$、$UF_4(l)$、$UF_4(g)$ 三相共存时的温度和压力。

$$\ln\frac{p(UF_4,s)}{Pa}=41.67-\frac{10\,017\ K}{T}$$

$$\ln\frac{p(UF_4,l)}{Pa}=29.43-\frac{5\,899.5\ K}{T}$$

【解题过程】 固、液、气三相共存时，固态与液态蒸汽压相等。

$$41.67-\frac{10\,017\ K}{T}=29.43-\frac{5\,899.5\ K}{T}$$

解之得， $T=336.4\ K$

将 $T=336.4\ K$ 代入题中任何一式，即可求得 p：

$$\ln\frac{p^{B}UF_4}{Pa}=41.67-\frac{10\,017\ K}{336.4\ K}=11.89$$

解之得， $p=146.23\ kPa$

所以三相共存时的 $T=336.4\ K$，$p=146.23\ kPa$

26. 某高原上的大气压力只有 61.33 kPa，如果将下列四种物质在该地区加热，哪种物质将直接升华？为什么？

物质	汞	苯	氯苯	氩
三相点温度 T/K	234.5	278.6	550.2	93.0
三相点压力 p/Pa	0.000 17	4 813	57 300	68 700

【解题过程】 升华是指从固态直接转化为气态，在单组分系统相图中从固态加热越过气固平衡线进入气相区，即可达到升华，但压力必须在三相点平衡压力以下。

由图 5-53 可知单组分相图可知，固体只有在三相点压力以下加热时才会越过固气平衡线直接升华。四种物质只有氩的三相点压力高于外压 61.33 kPa，因此在外压等于61.33 kPa 时加热，只有氩是处于三相点压力之下，所以会直接升华。

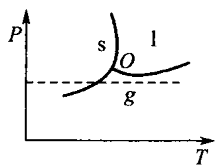


图 5-53

27. 电解熔融的 LiCl(s) 制备金属 Li(s) 时。常常要加一定量的 KCl(s)，这样可以节约能源。已知 LiCl(s) 的熔点为 878 K，KCl(s) 的熔点为 1 048 K，LiCl(A) 与 KCl(B) 组成的二组分系统的低共熔点为 629 K，这时 KCl(B) 的质量分数 $w_B=0.50$。在 723 K 时 KCl(B) 含量 $w_B=0.43$ 的熔化物冷却时，首先析出 LiCl(s)，而 $w_B=0.63$ 的熔化物冷却时首先析出 KCl(s)。

(1) 画出 LiCl(A) 与 KCl(B) 的二组分系统的低共熔相图；

(2) 简述加一定量 KCl(s) 的原因；

(3) 电解槽操作温度应高于哪个温度，为什么？

(4)KCl(s) 加入的质量分数应控制在哪个范围内为好？

【解题过程】 (1) 据题意 LiCl 与 KCl 混合物在 629 K，质量分数 w_{KCl} 为 0.50 时，有一低共熔物。通过该点 e 应有一根三相平衡共存线，当 w_{KCl} 为 0.43 时，熔化物从高温冷却到 723 K 析出 LiCl(s)，说明该点 d 一定落在 LiCl 的凝固点下降曲线上。同理 f 点 (723 K，w_{KCl} 为 0.63) 一定落在 KCl 的凝固点下降曲线上。LiCl(A) 与 KCl(B) 的凝固

点分别为 878 K(a 点) 和 1 048 K(b 点)，连结 ade 和 bfe 曲线，即得到完整相图，如图 5-54

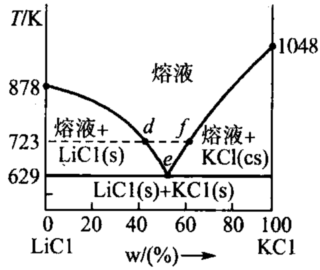


图 5-54

(2) 只有在熔液状态下才能使其中的 Li^+ 得到电子电解出 Li，加入一定量的 KCl 可以使溶液的凝固点下降，纯 LiCl 在 878 K 凝固，而加入 KCl 可以使熔液在 629 K 仍保持是液体。

(3) 电解槽的操作温度应高于 629 K，如果低于 629 K 则无熔液存在，不能电解出金属 Li。

(4) KCl(s) 的质量分数宜控制在 $w_{KCl} > 51\%$ 为好，保证温度下降低时所含 LiCl 仍为液态，电解可以继续进行。

28. 金属 Pb(s) 和金属 Ag(s) 的熔点分别为 600 K 和 1 233 K，它们在 578 K 时形成低共熔混合物。已知 Pb(s) 熔化时的摩尔熔化热为 4 858 J·mol^{-1}，设熔液是理想溶液。试计算低共熔混合物组成(用摩尔分数表示)。

【思路探索】 利用理想溶液凝固点下降公式 $\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$ 直接代入题意所给数据求得 Pb 组分的组成，进而求得 Ag 组分的组成。

【解题过程】 由题意可知，溶液为理想溶液，根据理想稀溶液的依数性凝固点下降得，$\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$，代入数据可得

$$\ln x_{Pb} = \frac{4\ 858\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{600\ \text{K}} - \frac{1}{578\ \text{K}}\right)$$

解之得：$x_{Pb} = 0.963\ 6$

$x(Ag) = 1 - x(Pb) = 0.036\ 4$

所以低共熔混合物组成为：$x_{Pb} = 0.963\ 6 \quad x_{Ag} = 0.036\ 4$

29. 经实验测得：① 磷的三种状态 P(s,红磷)、P(l) 和 P(g) 达三相平衡时的温度和压力分别为 863 K 和 4.4 MPa；② 磷的另外三种状态 P(s,黑磷)、P(s,红磷) 和 P(l) 达三相平衡时的温度和压力分别为 923 K 和 10.0 MPa；③ 已知 P(s,黑磷)、P(s,红磷) 和 P(l) 的密度分别为 2.7×10^3 kg·m^{-3}、2.34×10^3 kg·m^{-3} 和 1.81×10^3 kg·m^{-3}；④P(s,黑磷) 转化为 P(s,红磷) 是吸热反应。

(1) 根据以上数据，画出磷的相图示意图；

(2)P(s,黑磷) 与 P(s,红磷) 的熔点随压力如何变化？

【思路探索】 利用克拉尔贝龙方程进行分析，绘制单组分体系相图。

【解题过程】 ① 在 863 K，4.4×10^6 Pa 时有三相平衡共存，P(s，红磷) $\rightleftharpoons$ P(l) $\rightleftharpoons$ P(g)，此点为三相点，见图 O 点；

② 在 923 K 和 1.0×10^7 Pa 时有三相平衡共存 P(l) $\rightleftharpoons$ P(s，黑磷) $\rightleftharpoons$ P(s，红磷)，此点为三相点，见图中 O' 点；

③ 依据 Clapeyron 方程：$\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$ 气固平衡线和气液平衡线的 dp/dT 一定为正值，如 Og 线和 O 下曲线；

④ 固液平衡线和固固平衡线的 dp/dT 值视两者密度大小而定。

当固相红磷融化为液相达平衡时：P(s，红磷) $\rightleftharpoons$ P(l)

已知 ρ(s，红磷) $>\rho_l$，则 V_m(s，红磷) $<V_m$(l，$\Delta_{fus}V_m=V_m(l)-V_m$(s，红磷) >0，)

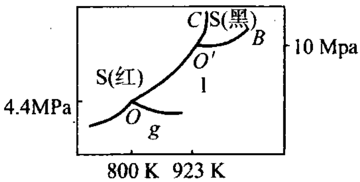
因为 $\Delta_{fus}H_m>0$，所以 $\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}>0$，如图中 OO' 所示；

同理，固相黑磷融化时的 $dp/dT>0$，如图中 $O'B$ 线所示；

当固相黑磷转化为固相红磷达平衡时；P(s，黑磷) $\rightleftharpoons$ P(s，红磷)

已知：该转化过程为吸热反应，$\Delta_{trs}H_m>0$，ρ(s，红磷) $<\rho$(s，黑磷)，则 V(s，红磷) $>V$(s，黑磷)，所以 $dp/dT>0$，如图中，$O'C$ 线所示；

根据以上分析和得出的数据，画出的相图如图 5-55 所示：



(2) 红磷和黑磷的熔点都随压力增加而升高。

30. 根据 $(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O 三组分系统在 298 K 时的相图，如下图所示。

(1) 指出各区域存在的相和条件自由度；

(2) 若将组成相当于 x、y、z 点所代表的系统，在 298 K 时等温蒸发，最先析出哪种晶体?并写出复盐和水合盐的分子式。

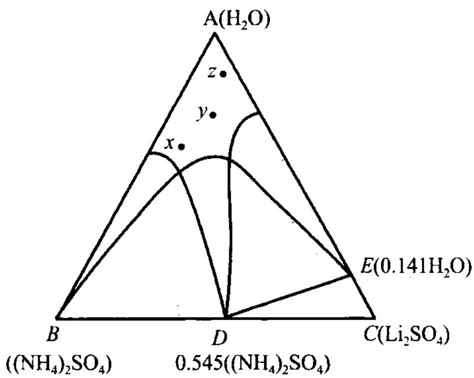


图 5-55

【解题过程】 (1)1 相区,相数为 1,液态,自由度 $f^*=2$;
2 相区,相数为 2($(NH_4)_2SO_4$ 的饱和溶液 + $(NH_4)_2SO_4(s)$),自由度 $f^*=1$;

3 相区,相数为 3(溶液(组成为 b) + $(NH_4)_2SO_4(s)$ + $(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4(s)$),自由度 $f^*=0$;

4 相区,相数为 2,($(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$,的饱和溶液 + $(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4(s)$),自由度 $f^*=1$

5 相区,相数为 3,(溶液(组成为 c) + $(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4(s)$ + $Li_2SO_4 \cdot H_2O(s)$),自由度 $f^*=0$

6 相区,相数为 2,($Li_2SO_4 \cdot H_2O$ 的饱和溶液 + $Li_2SO_4 \cdot H_2O(s)$),自由度 $f^*=1$

7 相区,相数为 3,($(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4(s)$ + $Li_2SO_4 \cdot H_2O(s)$ + $Li_2SO_4(s)$),自由度 $f^*=0$

(2) 当将组成相当于 x,y,z 点所代表的系统在 298 K 时分别恒温蒸发,物系点分别沿 Ax,Ay,Az 方向移动,当 Ax 与 ab 相交时,首先析出固体 $B\{(NH_4)_2SO_4\}$。Ay 与 bc 相交时,首先析出复盐 D(D 中含 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量分数为 54.5%),可由此算得该复盐的组成为 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$。$Az$ 与 cd 相交时,首先析出水合盐 E(E 中含水 14.1%),由此算得其组成为 $H_2SO_4 \cdot H_2O$。

如图 5-56 所示:

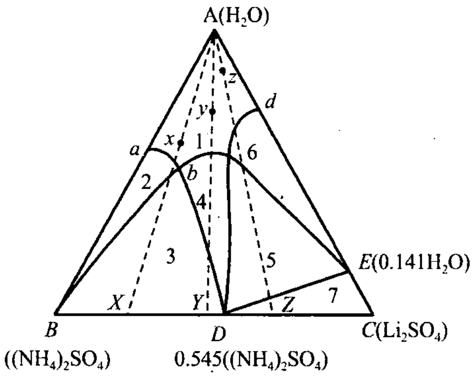


图 5-56

31. 根据 KNO_3-$NaNO_3$-H_2O 的三组分系统在定温下的相图如下图 5-57 所示,回答如下问题:

(1) 指出各相区存在的相和条件自由度;

(2) 有 10 kg $KNO_3(s)$ 和 $NaNO_3(s)$ 的混合盐,$KNO_3(s)$ 的质量分数 0.70,$NaNO_3(s)$ 的质量分数为 0.30,对混合盐和水搅拌,最后留下的是哪种盐的晶体?

(3) 如果对混合盐加 10 kg 水,所得的平衡系统由哪几相组成?

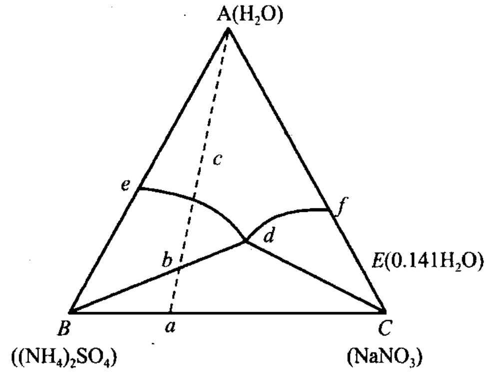


图 5-57

【解题过程】 (1) 相区 $Aedf$:不饱和溶液,$\Phi = 1, f^* = 2$。

相区 Bed:KNO_3(s) 和溶液两相平衡区,$\Phi = 2, f^* = 1$。

相区 Cdf:$NaNO_3$(s) 和溶液两相平衡区,$\Phi = 2, f^* = 1$。

相区 BCd:KNO_3(s)、$NaNO_3$(s) 和溶液三相平衡区,$\Phi = 3, f^* = 0$。

(2)a 点表示混合盐的系统点,加水物系点沿 aA 线向 A 方向移动,超过 b 点时,混合盐开始溶解,溶液与 KNO_3(s) 两相共存,留下 KNO_3(s)。

(3) 向混合液中加 10 kg 水后,该物系点的物质组成为:

$$w_{H_2O} = \frac{10\ \text{kg}}{20\ \text{kg}} = 0.5$$

$$w_{KNO_3} = \frac{0.7 \times 10\ \text{kg}}{20\ \text{kg}} = 0.35$$

$$w_{NaNO_3} = \frac{0.3 \times 10\ \text{kg}}{20\ \text{kg}} = 0.15$$

所以此物系点位于 c 点附近,故是不饱和溶液的单相区。

复习题参考答案

1. 判断下列说法是否正确,为什么?

(1) 在一个密封的容器内,装满了 373.2 K 的水,一点空隙也不留,这时水的蒸气压等于零;

答:错误。液体具有蒸汽压是液体的本质属性,可以理解为液体中能量大的分子具有可以脱离液面进入空间成为气态分子的倾向,可以用平衡时气态分子的压力进行测定,在密封的容器中加满水,没有蒸气,但水的蒸气压是存在的,不为零,水的蒸气压为 373.2 K 时水的饱和蒸气压。

(2) 在室温和大气压力下,纯水的蒸气压为 p^*,若在水面上充入 N_2(g) 以增加外压,则纯水的蒸气压下降;

答：错，由不活泼气体对液体蒸气压的影响公式 $\ln\frac{p_B}{p_B^*}=\frac{V_m(l)}{RT}(p_e-p_B^*)$ 外压增加，纯水的蒸气压将上升，可以理解成外压增加，液面上的分子逃逸倾向增大，即蒸气压增大。

(3) 小水滴与水汽混在一起成雾状，因为它们都有相同的化学组成和性质，所以是一个相；

答：错。相是指系统中宏观上看来，物理性质与化学性质完全均匀的部分，水滴与水汽的物理性质不同二者有明显的界面，是两相。

(4) 面粉和米粉混合得十分均匀，肉眼已无法分清彼此，所以它们已成为一相；

答：错。面粉与米粉虽然肉眼无法分清彼此，但其化学组成不同。在更小的尺度内可以区分，所以它们不是一相。

(5) 将金粉和银粉混合加热至熔融，再冷却至固态，它们已成为一相；

答：对。金粉与银粉加热融成固态溶液，冷却后，粒子分子以分子形成相互分散，是一相。

(6) 1 mol NaCl(s) 溶于一定量的水中，在 298 K 时，只有一个蒸气压；

答：对。$C=S-R-R'=2-1=1$（浓度限制）（若水量已知）$f^*=C+1-\Phi(\Phi=2)$，$f^*=0$，所以：在 298 K 时，1 mol NaCl(s)，溶于一定量水中，只有一个蒸气压。

(7) 1 mol NaCl(s) 溶于一定量的水中，再加少量的 $KNO_3(s)$ 在一定的外压下，当达到气 - 液平衡时，温度必有定值；

答：错。增加了少许 $KNO_3(s)$（若水量已知）相律变为：$C=S-R-R'$ $S=3$ $R=0$，$R'=1$（NaCl 浓度）$C=2$，$f^*=C+1-\Phi=3-2=1$ 外压一定时，温度与 KNO_3 的量也有关系，不是定值。

(8) 纯水在三相点和冰点时，都是三相共存，根据相律，这两点的自由度都应该等于零。

答：错。冰点指水与冰两相平衡的温度，是两相共存，根据相律 $C=S=1$，$f=C-\Phi+2$

三相点 $f=(-\Phi+2)=1+2-3=0$ 自由度为 0

冰点 $f=(-\Phi+2=1+2-2=1)$ 与压力有关

2. 指出下列平衡系统中的物种数、组分数、相数和自由度数。

(1) $NH_4Cl(s)$ 在真空容器中，分解成 $NH_3(g)$ 和 HCl(g) 达平衡；

答：$S=3$（$NH_4Cl(s)$，$NH_3(g)$ 和 HCl(g)） $NH_4Cl(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+HCl(g)$，在同一相中 $[NH_3]=[HCl]$ $C=S-R-R'=3-2=1$ $\Phi=2$ $f=C+2-\Phi=3-2=1$

(2) $NH_4Cl(s)$ 在含有一定量的 $NH_3(g)$ 的容器中，分解成 $NH_3(g)$ 和 HCl(g) 达平衡；

答：$S=3$ $NH_4Cl(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+HCl(g)$ $C=S-R=2$ $\Phi=2$ $f=C+2-\Phi=2$

(3) $CaCO_3(s)$ 在真空容器中，分解成 $CO_2(g)$ 和 CaO(s) 达平衡；

答：$S=3$ [$CaCO_3(s)$，$CO_2(g)$，CaO(s)] $CaCO_3\rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$；

不在同一相中、无浓度条件限制 $C=S-R-R'=3-1=2$ $\Phi=2$ $f=C+2-\Phi=2$

(4) $NH_4HCO_3(s)$ 在真空容器中，分解成 $NH_3(g)$，$CO_2(g)$ 和 $H_2O(g)$ 达平衡；

答：$S=4$ $R=1$ $R'=2$ $C=S-R-R'=1$ $\Phi=2$ $f=C+2-\Phi=1$

(5) NaCl 水溶液与纯水分置于某半透膜两边，达渗透平衡；

答：$S=2$ $R=0$ $C=S-R-R'=2$ $\Phi=2, f=C+2-\Phi=3$ （渗透平衡时，两者上方压力不同，相律不适用，相律是在两相压力相同时推导出的，故自由度加 1）

(6) NaCl(s) 与其饱和溶液达平衡；

答：$S=2$ $R=2$ $R'=1$ $C=S-R-R'=2$ $\Phi=2$ $f=C+2-\Phi=2$

(7) 过量的 $NH_4Cl(s)$，$NH_4I(s)$ 在真空容器中达如下的分解平衡；

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+HCl(g)$$
$$NH_4I(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+HI(g)$$

答：$S=2$ $R=2$ $R'=1$ $[NH_3]=[HCl]+[HI]$ $C=5-2-1=2$

$\Phi=3$ $f=C+2-\Phi=1$

(8) 含有 Na^+，K^+，SO_4^{2-}，NO_3^- 四种离子的均匀水溶液。

答：$S=5$ $R=0$ $R'=1$ 电荷平衡 $C=S-R-R'=4$

$\Phi=1$(溶液) $f=C+2-\Phi=5$

3. 回答下列问题

(1) 在同一温度下，某研究系统中有两相共存，但它们的压力不等，能否达成平衡；

答：在同一温度下，压力不等可以两相共存、如渗透平衡，(NaCl 水溶液与水)，相平衡条件为：$\mu_B^\alpha=\mu_B^\beta$

(2) 为什么把 $CO_2(s)$ 叫做干冰？什么时候能见到 $CO_2(l)$？

答：$CO_2(s)$ 可以升华直接变为 $CO_2(g)$，在较大压力下，可以在合适温度得到 $CO_2(l)$。

(3) 能否用市售的 60° 烈性白酒，经多次蒸馏后，得到无水乙醇？

答：不能，白酒是非理想的二组分液态混合物，它们的行为与 Raoult 定律的正偏差很大，在 $T-x$ 图上有最低点(最低恒沸点)，恒沸混合物中乙醇的质量分数为 0.955 7，所以，开始如用乙醇质量最小于 0.955 7 的混合物进行分馏，则得不到无水乙醇，只能得到浓度 0.955 7 的恒沸混合物。

(4) 在相图上，哪些区域能使用杠杆规则，在三相共存的平衡线上能否使用杠杆规则？

答：对于液—气、液—固、液—液、固—固的两相平衡区，任何二相平衡系统，杠杆规则可以适用，在三相共存的平衡线上，可以使用杠杆则求取两个三组分系统的物质点，使用两次杠杆规则可以确定三相的量。

(5) 在下列物质共存的平衡系统中，请写出可能发生的化学反应，并指出有几个独立反应？

(a) $C(s)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$，$H_2(g)$，$H_2O(l)$，$O_2(g)$

(b) $C(s)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$，$Fe(s)$，$FeO(s)$，$Fe_2O_3(s)$，$Fe_3O_4(s)$

答:(a) 可能发生的化学反应

$C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g)$ ①　$C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$ ②

$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$ ③　$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g)$ ④

$C(s)+H_2O(l)=CO_2(g)+H_2(g)$ ⑤　独立反应为 ①,②,③

(b) 可能的化学反应

$Fe(s)+Fe_3O_4(s)=4FeO(s)$ ①

$Fe(s)+Fe_2O_3(s)=3FeO(s)$ ②

$Fe+CO_2(g)=FeO(s)+CO(g)$ ③

$C(s)+CO_2(g)=2CO(g)$ ④

$CO(g)+FeO(s)=CO_2(g)+Fe(s)$ ⑤

$4CO(s)+Fe_3O_4(s)=4CO_2(g)+3Fe(s)$ ⑥

$C(s)+FeO(s)=Fe(s)+CO(g)$ ⑦

$C(s)+Fe_3O_4(s)=Fe(s)+4CO(g)$ ⑧

独立反应为 ①,②,③,④

(6) 在二组分固-液平衡系统相图中,稳定化合物与不稳定化合物有何本质区别?

答:稳定化合物,有固定的组成和熔点,对于固相或液相,温度低于其熔点不会分解,在相图上有最高点不稳定化合物,在液相中不存在,加热分解,新生的两相与其组成不同,在相图上呈"T"字形,水平线代表转熔温度。

(7) 在室温与大气压力下,用 $CCl_4(l)$ 萃取碘的水溶液,I_2 在 $CCl_4(l)$ 和 $H_2O(l)$ 中达成分配平衡,无固体碘存在,这时的独立组分数和自由度为多少?

答:$S=3, C=S-R-R'=3$　$\Phi=2$ 条件自由度 $f^*=C-\Phi=3-2=1$

(8) 在相图上,请分析如下特殊点的相数和自由度:熔点,低共熔点,沸点,恒沸点和临界点。

答:熔点、沸点 $\Phi=2, S=1, C=1, f=C-\Phi+2=1$

临界点 $\Phi=3, S=1, C=1, f=C-\Phi+2=0$

低共熔点 $\Phi=2, S=2, C=2, f=C-\Phi+2=2$

第6章 化学平衡

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 化学平衡
  - 化学反应的平衡常数
    - 标准平衡常数：$K_f^{\ominus} = \prod_B (f_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$
    - 气相
      - 理想气体：$K_p^{\ominus} = K_f^{\ominus} = \prod_B (p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$
      - 非理想气体：$K_f^{\ominus} = K_r K_p^{\ominus}, K_r = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$
    - 液相
    - 复相：以气相平衡常数表示
    - 平衡常数及其组合的计算
    - 由平衡常数判断反应的移动方向
  - 等温方程式
    - 气相 $\Delta_r G_m = -RT\ln K_f^{\ominus} + RT\ln Q_f, \Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_f^{\ominus}$
    - 液相 $\Delta_r G_m = -RT\ln K_a^{\ominus} + RT\ln Q_a, \Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_a^{\ominus}$
  - 化学平衡的影响因素
    - 温度的影响
    - 压力的影响
    - 惰性气体的影响
  - 平衡组成（转化率、分解率）的相关计算

【本章内容小结】

1. 反应进度的概念

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

2. 判断化学反应的方向与限度

(1) $(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$ 或者 $\sum_B \nu_B \mu_B < 0$ 反应自发地向右进行

(2) $(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$ 或者 $\sum_B \nu_B \mu_B > 0$ 反应自发地向左进行

(3) $(\Delta_r G_m)_{T,p} = 0$ 或者 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ 反应达到平衡

3. 化学亲和势 A 及化学反应判据

$$A \xlongequal{\text{def}} -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \text{ 或 } A = -\Delta_r G_m$$

(1) $A > 0$，反应正向进行

(2) $A < 0$，反应逆向进行

(3) $A = 0$，反应达到平衡

4. 混合气体中 B 的化学势表达式为：

(1) 对于理想气体混合物：

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus} \text{ 或者 } \mu_B(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln\frac{px_B}{p^\ominus}$$

(2) 对于非理想气体混合物，

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln\frac{f_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln\frac{p_B\gamma_B}{p^\ominus}$$

5. 化学反应标准摩尔 Gibbs 自由能$(\Delta_r G_m)_{T,p}$：

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT\ln Q_f$$

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 为化学反应标准摩尔 *Gibbs* 自由能变化值，仅是温度的函数 Q_f 称为“逸度商”，可以通过各物质的逸度求算

6. 标准平衡常数

$$K_f^\ominus = \prod_B (f_B/p^\ominus)^{\nu_B}$$

理想气体	$K_p^\ominus = K_f^\ominus = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$
非理想气体	$K_f^\ominus = K_r K_p^\ominus, K_r = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$
液相反应	$K_a^\ominus = \prod_B a_B \nu_B$

6. 标准平衡常数与经验平衡常数的关系：

$$K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

$K_p^\ominus$ 是标准平衡常数，单位为 1

K_p 是经验平衡常数，单位视具体情况而定

① 用压力表示的经验平衡常数

$$K_p = \frac{K_f^{\ominus}}{K_r(p^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B}}$$

② 用摩尔分数表示的经验平衡常数 K_x

$$K_x = K_p p^{-\sum_B \nu_B}$$

③ 用物质的量表示的经验平衡常数 K_c

$$K_p = K_c(RT)^{\sum_B \nu_B}$$

7. 平衡常数与温度的关系

微分式：$\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial r}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$

若 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与温度无关，则积分式为：

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT} + C$$

$$\ln \frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

根据此公式在已知温度的标准平衡常数下，求另一温度下的标准平衡常数。

8. 平衡常数与压力的关系

(1) 对理想气体

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m}{RT}$$

(2) 对非理想气体

$$\left(\frac{\partial \ln K_f^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0$$

(3) 对凝聚相：

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m^*(B)}{RT}$$

9. 由标准摩尔生成 Gibbs 函数计算反应的标准摩尔 Gibbs 函数

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(B)$$

10. 化学反应等温方程式

气相反应 $\Delta_r G_m = -RT\ln K_f^{\ominus} + RT\ln Q_f$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_f^{\ominus}$

溶液反应 $\Delta_r G_m = -RT\ln K_a^{\ominus} + RT\ln Q_a$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_a^{\ominus}$

11. 平衡转化率

$$\alpha = \frac{\text{平衡时原料转化的量}}{\text{起始原料的量}}$$

经典例题解析

例1 潮湿的 Ag_2CO_3 在 383 K 时于空气中干燥，为防止 Ag_2CO_3 分解，空气中 CO_2 的分压应为多少？所需热力学数据见下表：

物质	$Ag_2CO_3(s)$	$Ag_2O(s)$	$CO_2(g)$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−501.7	−29.80	−393.46
$\frac{S_m^\ominus(298\ K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	167.36	121.75	213.80
$\frac{C_{p,m}}{J\cdot mol\cdot K^{-1}}$	109.6	68.6	40.2

【思路探索】 根据题意所给数据计算出温度为 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 以及 $\Delta_r C_{p,m}$，然后根据公式计算出温度为 398 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$，根据 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$，求出 $\Delta_r G_m^\ominus$，然后由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求出 383 K 时的标准平衡常数 $K^\ominus$。

【解题过程】 当空气中 CO_2 的分压大于 383 K 下 $Ag_2CO_3(s)$ 的平衡分解压力时，就可避免 $Ag_2CO_3(s)$ 的分解。因此，本题的关键是计算反应的 K_p。

对于反应 $Ag_2CO_3(s) \longrightarrow Ag_2O(s) + CO_2(g)$，在 298 K 时：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_r H_{m,B}^\ominus = (-393.46 - 29.80 + 501.7)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$= 78.44\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = (213.80 + 121.75 - 167.36)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$= 168.19\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) = (40.2 + 68.6 + 109.6)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$= -0.800\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

在 383 K 时反应热为：

$$\Delta_r H_m^\ominus(383\ K) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) + \int_{298\ K}^{383\ K} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$= [78.44 + (-0.800)\times(383-298)\times 10^{-3}]\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$= 78.372\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(383\ K) = \Delta_r S_m^\ominus(298\ K) + \int_{298\ K}^{383\ K} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

$$= [168.19 + (-0.800)\times \ln\frac{383}{298}]\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$= 168.0\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus(383\ K) = \Delta_r H_m^\ominus(383\ K) - 383\times\Delta_r S_m^\ominus(383\ K)$

$= (78.44\times10^3 - 383.15\times168.0)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 14.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

所以 $K^\ominus = \exp\left[\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(383\ \text{K})}{RT}\right] = \exp\left(\dfrac{14.1\times10^3}{8.314\times383}\right) = 0.011\ 94$

所以 CO_2 的分解压力 $p_{CO_2} = K^\ominus\cdot p^\ominus = 0.011\ 94\times100\ \text{kPa} = 1\ 194\ \text{Pa}$

所以空气中 CO_2 的分压应大于 1 194 Pa 才能防止 Ag_2CO_3 的分解。

例 2 在密闭容器中放入 PCl_5，并按下式分解 $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

(1) 在 T = 403 K 时，体系的压力是否有定值？

(2) 在 T = 403 K 时，总压力为 101 325 Pa 时，实验测得混合气体的密度为 $4.800\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，计算反应在 403 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$；

(3) 若总压力仍维持在 101 325 Pa 而其中 0.5×101 325 Pa 是惰性气体 Ar，求此时 PCl_5 的离解度 α'。已知：原子量 Cl：35.5，P：31.0，气体为理想气体。

【思路探索】 利用相律的有关知识判断系统的条件自由度是否为 0，由此判断系统的压力是不是恒定，然后根据化学方程式求出反应平衡时的各物质的量，再利用 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_m^\ominus$ 进行求解。

【解题过程】 (1) 该体系中，$\Phi = 1, S = 3, R = 1, R' = 1 \Rightarrow C = 1$

$f^* = C - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$，即体系的压力不为定值。

(2) 设在反应没有进行时 PCl_5 的物质的量为 1 mol，则

	$PCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
平衡时：	$1-\alpha$		α		α
组分分压：	$p(1-\alpha)/(1+\alpha)$		$p\alpha/(1+\alpha)$		$p\alpha/(1+\alpha)$

体系总物质的量：$(1+\alpha)$mol

体系总质量为 PCl_5 的摩尔质量：$m = M(PCl_5) = 208.5\times10^{-3}$ g，且气体为理想气体。

根据理想气体的状态方程可得：

$$pV = nRT = (1+\alpha)RT \tag{1}$$

$$\rho = \frac{M(PCl_5)}{V} \tag{2}$$

(1)×(2) 式并且代入题意所给数据可得：

$$1+\alpha = \frac{p\cdot M(PCl_5)}{RT\rho} = \frac{101\ 325\times208.5\times10^{-3}}{8.314\times403\times4.8} = 1.314\ \text{mol}$$

解之得：离解度 $\alpha = 0.314$ mol

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus = -RT\ln\left[\frac{\left(\dfrac{p\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{p\dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}}\frac{1}{p^\ominus}\right] = -RT\ln\left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$= -8.314\times403\times\ln\left(\frac{0.314^2}{1-0.314^2}\frac{p^\ominus}{p^\ominus}\right) = 7\ 414.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\approx 7.415\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 反应的标准平衡常数为：$K_p^\ominus = \dfrac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\dfrac{p}{p^\ominus} = \dfrac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2}\dfrac{\frac{1}{2}p}{p^\ominus}$

代入数据可得：

$$\frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2}=2\times\frac{0.314^2}{1-0.314^2}=0.218\ 76，所以\ \alpha'=0.423\ 7\approx0.424$$

例 3 已知气相反应 $2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ 的标准平衡常数 $K_c^\ominus$ 与 T 的函数关系为：

$\lg K_c^\ominus=10\ 373/T+2.222\lg T-14.585$，此反应的气体可视为理想气体。

(1) 求该反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r U_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$。

(2) 1 000 K 时，$2\times101\ 325$ Pa 下若有 SO_2、O_2、SO_3 的混合气体，其中 SO_2 占 20%(vol)，O_2 占 20%(vol)，试判断在此条件下反应的方向如何？

【思路探索】 根据题意所给的 $K_c^\ominus$ 与 T 的关系式，联合 $K_c^\ominus$ 与 $K_p^\ominus$ 的关系式可求得温度为 1 000 K 时反应的标准平衡常数 $K_p^\ominus$，然后根据公式直接求 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus$，反应的方向可以根据比较压力商 Q_p 和 $K_p^\ominus$ 的大小进行判断。

【解题过程】 $K_c^\ominus$ 与 $K_p^\ominus$ 的关系为：$K_c^\ominus=K_p^\ominus(cRT/p^\ominus)$

将此式代入 $K_c^\ominus$ 与 T 的函数关系式：$\lg K_c^\ominus=10\ 373/T+2.222\lg T-14.585$

可以得到，在 1 000 K 时，$K_p^\ominus=3.42$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_p^\ominus=-10.23\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus=-RT^2\frac{\mathrm{d}\ln K_p^\ominus}{\mathrm{d}T}=-1.884\times10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-\sum_B \gamma_B RT=-180.14\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 根据化学方程式可得此反应的压力商为：

$$Q_p=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^\ominus}\right)^2\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)}$$

代入题意所给数据可得：

$$Q_p=\frac{\left(\frac{p_{SO_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{SO_2}}{p^\ominus}\right)^2\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)}=\frac{\left(\frac{0.6\times2\times p^\ominus}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{0.2\times2\times p^\ominus}{p^\ominus}\right)^2\left(\frac{0.2\times2\times p^\ominus}{p^\ominus}\right)}=22.5$$

所以 $Q_p>K_p^\ominus$，故反应向左进行。

例 4 在真空容器中放入大量的 $NH_4HS(s)$ 它的分解反应为：

$NH_4HS(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$。在 293.15 K 下，测得平衡时的系统的总压力为 45.30 kPa。(a) 求分解反应在 293.15 K 下的 $K^\ominus$；(b) 若容器体积为 2.4 dm^3，放入的 $NH_4HS(s)$ 量为 0.060 mol，达平衡时还余下固体的物质的量为多少？(c) 若容器中原有 35.50 kPa 的 $H_2S(g)$，则放入大量的 $NH_4HS(s)$ 固体并达平衡后，系统的总压力为多大？

【思路探索】 (a)293.15 K 时的标准平衡常数直接根据定义或代入数据求解。(b) 平衡时系统内气体的物质的量根据理想气体的状态方程 $pV=nRT$ 求解，然后根据化学反应的物料关系求剩余固体的量。(c) 根据化学反应的有关计算求得放入大量

$NH_4HS(s)$ 后平衡时的 $NH_3(g)$ 的压力，进而求系统的总压力。

【解题过程】 根据题意所涉及的化学反应为：

$$NH_4HS(s) \xrightleftharpoons{293.15\ K} NH_3(g) + H_2S(g)$$

分解反应达到平衡时，系统的总压 $p(平) = 45.30$ kPa。

(a)$K^\ominus = \left\{\dfrac{p(平)}{2p^\ominus}\right\}^2 = \left(\dfrac{45.30}{2\times100}\right)^2 = 0.051\ 3$

(b)$V = 2.4\ dm^3$，$n(NH_4HS, s) = 0.060$ mol

若 $NH_4HS(s)$ 的物质的量过剩，在 293.15 K，系统的平衡总压应仍为 $p(平) = 45.30$ kPa，这时系统内气体物质的量

$$n(g) = p(平)V/RT$$
$$= \{45.30\times2.4/(8.314\times293.15)\}\ mol$$
$$= 44.608\times10^{-3}\ mol$$

因为每有 1 mol 的 NH_4HS 固体分解，必产生 2 mol 气体，故 $NH_4HS(s)$ 剩余的物质的量

$$n(余) = (0.060 - 44.608\times10^{-3}/2)\ mol = 0.037\ 70\ mol$$

(c)	$NH_4HS(s) \rightleftharpoons$	$NH_3(g)$ +	$H_2S(g)$
反应前	大量存在	0	$p_0 = 35.50$ kPa
平衡		p	$p_0 + p$

由(a)知在温度为 293.15 K 时，$K^\ominus = 0.051\ 30$

$$p(p_0 + p)/(p^\ominus)^2 = K^\ominus$$

式中 $p^\ominus = 100$ kPa。上式可整理为

$$p^2 + p_0 p - K^\ominus(p^\ominus)^2 = 0$$
$$p = [-p_0 + \{p_0^2 + 4K^\ominus(p^\ominus)^2\}^{1/2}]/2$$
$$= \{-35.50 + (35.50^2 + 4\times0.051\ 30\times10^4)^{1/2}\}\ kPa/2$$
$$= 11.026\ kPa$$

平衡时系统的总压力

$$p(总) = p_0 + 2p = (35.50 + 2\times11.026)\ kPa = 57.552\ kPa$$

例 5 使 1 mol $SO_2(g)$ 与 0.5 mol $O_2(g)$ 的混合气体，在 100 kPa、1 000 K 条件下发生反应：$SO_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$，达平衡时，$SO_2(g)$ 的转化率为 46%，已知 1 000 K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -189\ kJ\cdot mol^{-1}$

① 反应从开始直至到达平衡时，系统的内能变化为多少？

② 反应从开始直至到达平衡时，系统的吉布斯自由能变化为多少？

③ 在 1 000 K 下，某系统中 $p_{O_2(g)} = 11.146$ kPa，$p_{SO_2(g)} = 22.292$ kPa；$p_{SO_3(g)} = 45.596$ kPa，此时 $SO_3(g)$ 是否有分解的可能？(假定系统内各组分均为理想气体)

【思路探索】 ① 根据题意所给数据可以求出 1 mol SO_2 与 0.5 mol O_2 发生反应时系统内能的变化，即 $\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta nRT$，故转化率 $\alpha = 0.46$ 时系统内能的变化为 $\Delta U = 0.46\ \Delta_r U_m^\ominus$。② 根据化学反应可以求出系统平衡时各物质的物质的量及分压，由此可以求出反应前后反应物的吉布斯函数的变化值，进而求出系统总的吉布斯函数变

化值。③$SO_3(g)$ 分解与否可以理解为反应方向的判断，即只要比较 Q_p 与 $K_p^{\ominus}$ 的大小就可以了。

【解题过程】 ① 对于理想气体的化学反应：

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^{\ominus} &= \Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta n RT \\ &= -189\times10^3-(1-1-0.5)\times 8.314\times 1\,000\ J\cdot mol^{-1} \\ &= -1.848\,4\times10^5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

当转化率 $\alpha = 0.46$ 时，$\Delta U = 0.46\ \Delta_r U_m^{\ominus} = -0.46\times 1.848\,4\times 10^5\ \mathrm{J}$

$$= -8.503\times10^4\ \mathrm{J}$$

② 反应前与达平衡时各组分的物质的量与分压如下：

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

	$SO_2(g)$	$\frac{1}{2}O_2(g)$	$SO_3(g)$	
反应前 $n_i^{\ominus}/\mathrm{mol}$	1	0.5	0	$\sum n_i = 1.5\ \mathrm{mol}$
$p_i^{\ominus}$	$\frac{2}{3}p$	$\frac{1}{3}p$	0	$p = 100\ \mathrm{kPa}$
平衡时 n_i/mol	$1-0.46$	$0.5-\frac{0.46}{2}$	0.46	$\sum n_i = 1.27\ \mathrm{mol}$
p_i	$\frac{1-0.46}{1.27}p$	$\frac{0.5-\frac{1}{2}\times0.46}{1.27}p$	$\frac{0.46}{1.27}p$	$p = 100\ \mathrm{kPa}$

反应自开始至到达平衡时，系统总的吉布斯函数变化值可由反应前反应物的吉布斯函数变化求解。即：

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{SO_2(g)} + \Delta G_{O_2(g)} \\ &= n_{SO_2(g)}^{\ominus} RT\ln\frac{p_{SO_2(g)}}{p_{SO_2(g)}^{\ominus}} + n_{O_2(g)}^{\ominus} RT\ln\frac{p_{O_2(g)}}{p_{O_2(g)}^{\ominus}} \\ &= 8.314\times 1\,000\ \ln\frac{\frac{1-0.46}{1.27}}{\frac{2}{3}} + 0.5\times 8.314\times 1\,000\ \ln\frac{\frac{0.5-0.46/2}{1.27}}{\frac{1}{3}} \\ &= -5.61\times10^3\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

③ 判断方向可通过 $K_p^{\ominus}$ 与 Q_p 的比较

$$K_p^{\ominus} = \frac{\frac{p_{SO_2(g)}}{p^{\ominus}}}{\frac{p_{SO_3(g)}}{p^{\ominus}}\cdot\left(\frac{p_{O_2(g)}}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{0.46}{1.27}}{\frac{0.54}{1.27}\cdot\left(\frac{0.27}{1.27}\right)^{\frac{1}{2}}} = 1.85$$

$$Q_p = \frac{\frac{45.596}{p^{\ominus}}}{\frac{22.292}{p^{\ominus}}\cdot\left(\frac{11.146}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}} = 6.167$$

因为 $Q_p > K_p^{\ominus}$，

所以 $SO_3(g)$ 有分解的可能。

例 6 已知 298 K 时的标准热数据如下：

	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$	-84.68	52.26	0
$S_m^\ominus/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	229.60	219.56	130.684

反应：$C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

计算：(1) 298 K，100 kPa 下 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$，此条件下反应能否自发进行？

(2) 298 K 时，此反应的 $K^\ominus$。

(3) 设此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化，计算 425 K 时此反应的 $K^\ominus$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus$。

【思路探索】 根据方程式及公式代入数据直接进行求解。

【解题过程】 反应：$C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

(1) $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_4) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2) - \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_6)$

$$= 52.26 + 84.68 = 136.94\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$\Delta_r S_m^\ominus = \Delta S_m^\ominus(C_2H_4) + \Delta S_m^\ominus(H_2) - \Delta S_m^\ominus(C_2H_6)$

$$= 219.56 + 130.684 - 229.60 = 120.644\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 136940 - 298 \times 120.644 = 100988\ J \cdot mol^{-1} > 0$

所以反应不能自发进行。

(2) 由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$

则 298 K 时，$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{100\ 988\ J \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K}\right)$

$$= 1.985 \times 10^{-18}$$

(3) 425 K 时，$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 136940 - 425 \times 120.644$

$$= 85666\ J \cdot mol^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{85666\ J \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 425\ K}\right) = 2.957 \times 10^{-11}$$

例 7 已知反应：$4Na(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Na_2O(s)$ (1)

$\Delta_r G_{m,1}^\ominus/(J \cdot mol^{-1}) = -1\ 276\ 222 + 890.6(T/K) - 32.34(T/K)\ln(T/K)$

而反应：$4Cr(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2Cr_2O_3(s)$ (2)

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = -2\ 256.85\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = -547.77\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta G_{p,m}^\ominus = 56\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

(1) 写出反应(2) 的 $\Delta_r G_{m,2}$ 与 T 的关系式。

(2) 证明在 $p^\ominus$ 时的温度在 1 062 K 以下 $Cr_2O_3(s)$ 才能被 Na(g) 还原。

【思路探索】 (1) 由题意可以求出反应(2) 的 $\Delta_r S_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$，则 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 代入数据直接进行求解。(2) 化学反应具有加和性，化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也具有加和性，由化学反应(1) 和(2) 求得 Na(g) 还原 $Cr_2O_3(s)$ 的反应物的 $\Delta_r G_m^\ominus$，以其符号判断反应是否能够进行。

【解题过程】 (1) 对反应(2)，

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\ \text{K}) + \int_{298\ \text{K}}^{T} \frac{\Delta C_{p,m}^\ominus}{T} dT$$

$$= \Delta_r S_m^\ominus(298\ \text{K}) + \Delta C_{p,m}^\ominus \ln \frac{T}{298\ \text{K}}$$

$$= -866.81\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + 56\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln(T/\text{K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) + \int_{298\ K}^{T} \Delta C_{p,m}^\ominus dT$$

$$= -2\ 273\ 538\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + 56\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times T$$

所以 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$

$$= -2\ 273\ 538 + 922.81(T/\text{K}) - 56(T/\text{K})\ln(T/\text{K})$$

(2) 对于两个化学反应

$$4\text{Na(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{Na}_2\text{O(s)} \quad (1)$$

$$4\text{Cr(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} \quad (2)$$

3 × (1) − (2) 得

$$2\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + 12\text{Na(g)} \rightleftharpoons 4\text{Cr(s)} + 6\text{Na}_2\text{O(s)} \quad (3)$$

且 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus = 3\Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus$

$$= -1\ 555\ 128 + 1\ 748.99(T/\text{K}) - 41.02(T/\text{K})\ln(T/\text{K})$$

当 $T = 1\ 062.9$ K 时，$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = 0$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_{m,3}^\ominus}{\partial T}\right)_p = 1\ 707.97 - 41.02\ \ln(T/\text{K})$$

若 $T < 1\ 062.9$ K，$\left(\frac{\partial \Delta_r G_{m,3}^\ominus}{\partial T}\right) > 0$，即在 1 062.9 K 时，温度下降，$\Delta_r G_{m,3}^\ominus < 0$，反应正向进行，此时 Cr_2O_3(s) 才能被 Na(g) 还原。而温度上升，则 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus > 0$，正反应不能进行。

此例可见，$\Delta_r G_m$ 可由化学反应等温式求得，也可用公式 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 求得，可用 $\Delta_r G_m$ 来判别反应方向。

例 8 理想气体反应如下：$3\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{A}_3\text{(g)}$，在压力为 101.325 kPa、300.15 K 下测得平衡时 40%A(g) 转化掉。在压力不变时，将温度提高 10 K，则 A(g) 有 41% 转化。求上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$。设 $\Delta_r C_{p,m} = 0$

【思路探索】 根据题意所给条件进行物料衡算，求出不同温度下平衡时各有关物质的量，然后计算不同温度时的标准平衡常数。根据标准平衡常数与热力学函数的关系式进行计算。

【解题过程】 设未反应时的 A(g) 的物质的量为 1 mol，则不同温度达到平衡时各物质的物质的量为

$$3\text{A(g)} \xrightleftharpoons{101.325\ \text{kPa}} \text{A}_3\text{(g)}$$

$T_1 = 300.15$ K	$1-\alpha_1$	$\alpha_1/3$	$\alpha_1 = 0.4$
$T_2 = T_2 + 10$ K	$1-\alpha_2$	$\alpha_2/3$	$\alpha_2 = 0.41$

温度为 T_1 时：$n_g = 1 - \alpha_1 + \alpha_1/3 = 1 - 2\alpha_1/3$，$\sum \nu_{B(g)} = -2$

$$K_1^\ominus = K_a\left(\frac{p/p^\ominus}{n_g}\right)^{\sum \nu_{B(g)}} = \frac{\alpha_1/3}{(1-\alpha_1)^2}\left(\frac{1-2\alpha_1/3}{p/p^\ominus}\right)^2$$

$$= \frac{0.4/3}{0.6^3}\left(\frac{2.2/3}{1.013\ 25}\right)^2$$

$$= 0.323\ 34$$

温度为 $T_2 = T_1 + 10\ \text{K}, \alpha_2 = 0.41$

$$K_2^\ominus = \frac{\alpha_2/3}{(1-\alpha_2)^3}\left(\frac{1-2\alpha_2/3}{p/p^\ominus}\right)^2 = \frac{0.41/3}{0.59^3}\left(\frac{2.18/3}{1.013\ 25}\right)^2$$

$$= 0.342\ 25$$

$\Delta_r C_{p,m} = 0$，$\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 皆为与温度无关的常量，故

$$\Delta_r H_m^\ominus = [RT_1 T_2 \ln(K_2^\ominus/K_1^\ominus)]/(T_2 - T_1)$$

$$= \{[8.314 \times 300.15 \times 310.15 \ln(0.342\ 25/0.323\ 34)]/10\}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 4\ 399\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT\ln K^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(300.15\ \text{K}) = -(8.314 \times 300.15 \times \ln 0.323\ 34)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2\ 817.5\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = [\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus(T_1)]/T_1$$

$$= [(4\ 399 - 2\ 817.5)/300.15]\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.269\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

或 $\Delta_r G_m^\ominus(310.15\ \text{K}) = -(8.314 \times 310.15 \times \ln 0.342\ 25)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 2\ 764.8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus(T_2)\}/T_2$$

$$= \{(4\ 399 - 2\ 764.8)/310.15\}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.269\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 9　A(g) 按下式分解：$A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$。

(1) 在 298 K 时，0.5 dm^3 容器中装有 1.588×10^{-3} kg 的 A(g)，平衡时总压力为 100 kPa。试判断 298 K，A(g) 和 B(g) 的分压各为 150 kPa 时，上述反应能否自发进行？

(2) 若在 318 K、0.5 dm^3 容器中放入 1.35×10^{-3} kg 的 A(g) 时，平衡总压力为 105 kPa。已知该反应的反应焓与温度的关系为 $\Delta_r H_m^\ominus = a + bT$，求 a、b 的值。

已知：$M_A = 92.02 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，$S_m^\ominus(\text{A}, 298\ \text{K}) = 304.3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，$S_m^\ominus(\text{B}, 298\ \text{K}) = 240.45\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

【思路探索】 (1) 比较 $Q_p^\ominus$ 与 $K_p^\ominus$ 的大小来判断反应的方向。(2) 结合 $K_p^\ominus$ 与热力学函数的关系式以及题意所给的焓与温度的关系式 $\Delta_r H_m^\ominus = a + bT$ 直接进行求解。

【解题过程】 (1) 反应开始时 A(g) 的压力为

$$p_0 = \frac{nRT}{V} = \left[\frac{(1.588/92.02) \times 8.314 \times 298}{0.5 \times 10^{-3}}\right]\text{Pa} = 85.52\ \text{kPa}$$

	$A(g) \rightleftharpoons$	$2B(g)$
开始分压	p_0	
平衡分压	$p_0 - p$	$2p$

$$p = 100\ \text{kPa} - p_0 = (100 - 85.52)\ \text{kPa} = 14.48\ \text{kPa}$$

298 K 时平衡常数

$$K_p^\ominus(298\ \mathrm{K}) = \frac{(2p/p^\ominus)^2}{(p_0-p)/p^\ominus} = \frac{(2\times 14.48/100)^2}{(85.52-14.48)/100} = 0.118$$

$$Q_p^\ominus = \frac{(150/100)^2}{150/100} = 1.5$$

因为 $Q_p^\ominus > K_p^\ominus$，所以反应不能自发进行。

(2)318 K 时 A(g) 的分压为

$$p_0 = \frac{nRT}{V} = \left[\frac{(1.35/92.02)\times 8.314\times 318}{0.5\times 10^{-3}}\right]\mathrm{Pa} = 77.58\ \mathrm{kPa}$$

$$p = 105\ \mathrm{kPa} - p_0 = (105-77.58)\ \mathrm{kPa} = 27.42\ \mathrm{kPa}$$

$$K_p^\ominus(318\ \mathrm{K}) = \frac{(2p/p^\ominus)^2}{(p_0-p)/p^\ominus} = \frac{(2\times 27.42/100)^2}{(77.58-27.42)/100} = 0.600$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = \frac{a+bT}{RT^2} = \frac{a}{RT^2} + \frac{b}{RT}$$

$$\ln\frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = -\frac{a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) + \frac{b}{R}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

代入数据 $\ln\frac{0.600}{0.118} = -\frac{a}{R}\left(\frac{1}{318}-\frac{1}{298}\right) + \frac{b}{R}\ln\frac{318}{298}$

整理得 $1.626 = 2.538\times 10^{-5}a + 7.813\times 10^{-3}b$ ①

又 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

所以 $-8.314\times 298\times \ln 0.118 = a + b\times 298 - 298\times(2\times 240.45 - 304.3)$ ②

由式①、式②可解出 $a = -1.28\times 10^5$，$b = 624.4$

历年考研真题评析

例1 **（清华大学，2006年）** 在25 ℃的标准态下：

$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$

已知上述反应：$K^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = 2.211\times 10^4$

$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$

式中 $\Delta a = -61.89\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$\Delta b = 85.18\times 10^{-3}\ \mathrm{J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1}}$

$\Delta c = -26.86\times 10^{-6}\ \mathrm{J\cdot K^{-3}\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = -90.18\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

试求：(1) 题给反应的 $\ln K^\ominus$ 与 T 的函数关系式；

(2) 题给的反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(400\ \mathrm{K})$

【思路探索】 $\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

由上式可知，应先求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 的关系式，代入上式再积分，即得到 $\ln K^\ominus$ 与 T 的

函数关系。

【解题过程】 由 $\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$ 可得　(1)

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})+\int_{298.15}^{T}\Delta C_p\mathrm{d}T$$

$$=-90.18\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}+\int_{298.15}^{T}(\Delta a+\Delta bT+\Delta cT^2)\mathrm{d}T$$

$$=-75.27\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}+\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^2+\frac{1}{3}\Delta cT^3 \quad (2)$$

将式(1)改写成　$\mathrm{d}\ln K^{\ominus}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}\mathrm{d}T$

将式(2)代入此式，得

$$\mathrm{d}\ln K^{\ominus}=\frac{1}{R}\left(\frac{-75.27\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{T^2}+\frac{\Delta a}{T}+\frac{1}{2}\Delta b+\frac{1}{3}\Delta cT\right)\mathrm{d}T$$

上式由 298.15 K 积分到 T，整理可得

$$\ln K^{\ominus}=\frac{75.27\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT}+\frac{\Delta a}{R}\ln\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)+\frac{\Delta bT}{2R}+\frac{\Delta cT^2}{6R}+20.58$$

$$=\frac{905}{T/\mathrm{K}}-7.445\times\ln\frac{T}{\mathrm{K}}+5.123\times10^{-3}\ \frac{T}{\mathrm{K}}-5.383\times10^{-3}\times\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^2+20.58$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}-75.27\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}-\Delta aT\ln(T/\mathrm{K})-\frac{1}{2}\Delta bT^2$$

$$-\frac{\Delta c}{6}T^3-20.58RT$$

$$=\{-75.27\times10^3+61.88T\ln(T/\mathrm{K})-0.042\ 59(T/\mathrm{K})^2$$

$$+4.476\times10^{-6}(T/\mathrm{K})^3-171.1\ T/\mathrm{K}\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$T=400$ K 时，$\Delta_r G_m^{\ominus}=-133\ 7\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

例2 **(西北大学,2001)** 已知 298 K 时的下列数据：

	$BaCO_3(s)$	$BaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	1 219	558	−393
$S_m^{\ominus}(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$	112.1	70.3	213.6

试计算：

(1)298 K 时 $BaCO_3(s)$ 分解反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，$\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$

(2)298 K 时 $BaCO_3(s)$ 的分解压力。

(3) 假设分解反应的 $\Delta C_p=0$，求 $BaCO_3(s)$ 的分解温度

【解题过程】 $BaCO_3(s) = BaO(s)+CO_2(g)$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(BaO_3,s)+\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2)-\Delta_f H_m^{\ominus}(BaCO_3,s)$$

$$=-558-393-(-1\ 219)=268\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=S_m^{\ominus}(BaO)+S_m^{\ominus}(CO_2)-S_m^{\ominus}(BaCO_3)=70.3+213.6-112.1$$

$$=171.8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 268 - 298 \times 171.8 \times 10^{-3} = 216.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = RT\ln K^\ominus$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{216.8 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 9.93 \times 10^{-37}$$

$$K^\ominus = \frac{p_{CO_2}}{p^\ominus} = 9.93 \times 10^{-37}$$

$$p_{CO_2} \doteq 1.011 \times 10^{-35}\ \text{kPa}$$

$$K^\ominus = \frac{p_{CO_2}}{p} = 1.013$$

$$\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{1.013}{9.93 \times 10^{-37}} = \frac{268 \times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right)$$

$$T_2 = 1\ 560.8\ \text{K}$$

例3 **(华南理工大学,2007年)**已知有关氧化物的标准生成自由能为:

$\Delta_f G_m^\ominus(MnO) = (-3\ 849 \times 10^2 + 74.48T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$\Delta_f G_m^\ominus(CO) = (-1\ 163 \times 10^2 - 83.89T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$\Delta_f G_m^\ominus(CO_2) = -3\ 954 \times 10^2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。

试计算:

(1) 在0.133 33 Pa的真空条件下,用炭粉还原固态MnO生成纯Mn及CO的最低还原温度是多少?

(2) 在(1)的条件下还原反应能否按下列方程式进行?

$2MnO(s) + C(s) = 2Mn(s) + CO_2(g)$

【思路探索】 (1)$\Delta_r G = 0$,计算 $T = ?$(2) 计算 $\Delta_r G < 0$ 即可以按方程式进行

【解题过程】 (1) 反应:$2MnO(s) + C(s) = 2Mn(s) + CO(g)$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \{(-1\ 163 \times 10^2 - 83.89T/\text{K}) - (-3\ 849 \times 10^2 + 74.48T/\text{K})\}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= (2\ 686 \times 10^2 - 158.38T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln[p_{CO}/p^\ominus]\\ &= \{(2\ 686 \times 10^2 - 158.38T/\text{K}) + 8.314\ln[0.133\ 33/100\ 000]T/\text{K}\}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= (2\ 686 \times 10^2 - 270.85T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

反应能进行,$\Delta_r G_m < 0$,即

$T > 268\ 600\ \text{K}/270.85 = 991.7\ \text{K}$

(2) 对反应:$2MnO(s) + C(s) = 2Mn(s) + CO_2(g)$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \{-3\ 954 \times 10^2 - 2 \times (-3\ 849 \times 10^2 + 74.48T/\text{K})\}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= (3\ 744 \times 10^2 - 148.96T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln[p_{CO}/p^\ominus]\\ &= \{(3\ 744 \times 10^2 - 148.96T/\text{K}) + 8.314\ln[0.133\ 33/100\ 000]T/\text{K}\}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= (3\ 744 \times 10^2 - 261.44T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

得 $T > 1\ 432$ K,即该反应进行的温度远比991.7 K高,所以不能进行。

本章教材习题全解

1. 反应 $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+CO_2(g)$ 的标准平衡常数与温度的关系为 $\lg K_p^\ominus = 2\ 150\ K/T - 2.216$，当 CO、H_2O、H_2、CO_2 的起初组成的质量分数分别为 0.30、0.30、0.20 和 0.20，总压为 101.3 kPa 时，在什么温度以下(或以上)反应向生成产物的方向进行。

【解题过程】 由题意可知，反应物和生成物均为气体，则由理想气体的化学反应等温式，$\Delta_r G_m = -RT\ln K_p^\ominus + RT\ln Q_p$，要使反应向生成物的方向进行，必须使 $\Delta_r G_m < 0$，即 $\lg Q_p < \lg K_p^\ominus$

根据题意可知 CO，H_2O，H_2，CO_2 的起初组成的质量分数分别为 0.30，0.30，0.20 和 0.20，经过计算其摩尔分数 0.25，0.40，0.24 和 0.11。根据 Dalton 分压定律及 Q_p 的计算公式可得，

$$Q_p = \frac{[p(H_2)/p^\ominus][p(CO_2)/p^\ominus]}{[p(CO)/p^\ominus][p(H_2O)/p^\ominus]} = \frac{[p\cdot x(H_2)/p^\ominus][p\cdot x(CO_2)/p^\ominus]}{[p\cdot x(CO)/p^\ominus][p\cdot x(H_2O)/p^\ominus]}$$

$$= \frac{x(H_2)x(CO_2)}{x(CO)x(H_2O)} = \frac{0.24\times 0.11}{0.25\times 0.40} = 0.264$$

$\lg K_p^\ominus = 2\ 150\ K/T - 2.216$

若使 $\lg Q_p < \lg K_p^\ominus$

则 $\lg 0.264 < 2\ 150\ K/T - 2.216$

解之得 $T < 1\ 312.9\ K$

所以在温度小于 1 312.9 K 时反应才能向生成产物的方向进行。

2. PCl_5 的分解反应为 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$，在 523 K、100 kPa 下达成平衡，测得平衡混合物的密度 $\rho = 2.695\ kg\cdot m^{-3}$。试计算：(1)$PCl_5(g)$ 的解离度；(2) 该反应的 $K_p^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$。

【思路探索】 根据化学方程式求出反应平衡时的各物质的量，再根据质量守恒定律及公式 $pV = nRT$，$K_p^\ominus = \prod_B (p_B/p_B^\ominus)^{\nu_B}$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$ 之间的变换代入数据求解。

【解题过程】 设反应开始前 PCl_5 的物质的量为 n，平衡时解离度为 α，则根据化学反应方程式

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$	$+\ Cl_2(g)$
开始	n	0	0
平衡	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$

平衡时总物质的量为 $n(1+\alpha)$

假定各物质均为理想气体，则根据理想气体的状态方程：

$pV = n(1+\alpha)RT$

设 m_{PCl_5} 和 $m_{混}$ 表示开始时 PCl_5 的质量和混合气体的质量则根据质量守恒定律，

$n=\frac{m_{PCl_5}}{M_{PCl_5}}=\frac{m_{混}}{M_{PCl_5}}$

$p=\frac{m_{混}}{V}\times\frac{1}{M_{PCl_5}}(1+\alpha)RT$

$=\rho\frac{1+\alpha}{M_{PCl_5}}RT$

所以 $\alpha=\frac{pM_{PCl_5}}{\rho RT}-1$

将题意所给数据代入可得：

$$\alpha=\frac{100\times10^2\ \text{Pa}\times208.2\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{2.695\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times523\ \text{K}}-1=0.777$$

(2) 根据 $K_p^{\ominus}$ 的计算公式：

$$K_p^{\ominus}=\frac{[p(PCl_3)/p^{\ominus}][p(Cl_2)/p^{\ominus}]}{[p(PCl_5)/p^{\ominus}]}=\frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}$$

将(1)的计算结果 $\alpha=0.777$ 代入可得(这里取 $p^{\ominus}=10^5\ \text{Pa}=p$)

$$K_p^{\ominus}=\frac{0.777^2}{1-0.777^2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}=1.52$$

由 $\Delta_rG_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}$ 可知

$$\Delta_rG_m^{\ominus}=-8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times523\ \text{K}\times\ln1.52$$
$$=-1\ 820\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. 373 K 时，$2NaHCO_3(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+CO_2(g)+H_2O(g)$ 反应的 $K_p^{\ominus}=0.231$。(1) 在 10^{-2}m^3 的抽空容器中，放入 0.1 mol Na_2CO_3(a)，并通入 0.2 mol $H_2O(g)$，最少需通入物质的量为多少的 $CO_2(g)$，才能使 $Na_2CO_3(s)$ 全部转变为 $NaHCO_3(s)$？(2) 在 373 K、总压为 101 325 Pa 时，要在 $CO_2(g)$ 及 $H_2O(g)$ 的混合气体中干燥潮湿的 $NaHCO_3(s)$，在混合气体中的 $H_2O(g)$ 分压应为多少才不致使 $NaHCO_3(s)$ 分解？

【解题过程】 (1) 设通入的 $CO_2(g)$ 的物质的量为 x，根据化学反应方程式：

	$2NaHCO_3(s)\rightleftharpoons$	$Na_2CO_3(s)$ +	$CO_2(g)$ +	$H_2O(g)$
反应前		0.1 mol	x	0.2 mol
平衡时	0.2 mol	0	$x-0.1$ mol	0.1 mol

根据理想气体的状态方程，平衡时水的分压为

$$p(H_2O)=\frac{nRT}{V}=\left(\frac{0.1\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times373\ \text{K}}{10^{-2}\ \text{m}^3}\right)=31\ 013.1\ \text{Pa}$$

由题意并且根据 $K_p^{\ominus}$ 的计算公式可得：

$$K_p^{\ominus}=\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p(H_2O)}{p^{\ominus}}=\frac{p(CO_2)}{10^5\ \text{Pa}}\times\frac{31\ 013.1\ \text{Pa}}{10^5\ \text{Pa}}=0.231$$

解之得：$p(CO_2)=74\ 484.7\ \text{Pa}$

$$p(CO_2)=\frac{(x-0.1\ \text{mol})RT}{V}$$

$$= \frac{(0.1 - x)\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\ \text{K}}{10^{-2}\ \text{m}^3} = 74\ 484.7\ \text{Pa}$$

解之得：$x = 0.34$ mol

所以最少需通入 0.34 mol 的 $CO_2(g)$，才能使 $Na_2CO_3(s)$ 全部转变为 $NaHCO_3(s)$

(2) 设混合气体中 $H_2O(g)$ 的分压为 p_{H_2O} 时才不至使 $NaHCO_3(s)$ 分解，当 $\Delta_r G_m > 0$，即 $Q_p > K_p^{\ominus}$ 反应不向生成产物的方向进行，$NaHCO_3(s)$ 不分解，即代入数据可得：

$$\frac{(101\ 325\ \text{Pa} - p_{H_2O})p_{H_2O}}{(p^{\ominus})^2} > 0.231$$

解之得：$66\ 684\ \text{Pa} > p > 34\ 641\ \text{Pa}$

水的分压在 34 641 ～ 66 684 Pa 之间 $NaHCO_3(s)$ 不分解。由于总压一定，水的分压超过 66 684 Pa 时，CO_2 的分压就减小，以致 $Q_p < K_p^{\ominus}$，导致 $NaHCO_3(s)$ 分解。

4. 合成氨反应为 $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$，所用反应物氢气和氮气的摩尔比为 3∶1，在 673 K、1 000 kPa 压力下达成平衡，平衡产物中氨的摩尔分数为 0.038 5。试求：(1) 该反应在该条件下的标准平衡常数；(2) 在该温度下，若要使氨的摩尔分数为 0.05，应控制总压为多少。

【解题过程】 (1) 设平衡时氨的摩尔分数为 x，根据化学反应方程式，反应前与平衡时各物质的摩尔分数如下

	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NH_3(g)$
反应前	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0
平衡时	$\frac{1}{4}(1-x)$	$\frac{3}{4}(1-x)$	x

根据 $K_p^{\ominus}$ 的计算公式可得

$$K_p^{\ominus} = \frac{p_{NH_3}^2 (p^{\ominus})^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{p^2 (p^{\ominus})^2 x^2}{p^4\ \frac{1}{4}(1-x)\left[\frac{3}{4}(1-x)\right]^3}$$

$$= \frac{(0.038\ 5)^2}{\frac{3^3}{4^4}(1 - 0.038\ 5)^4} \times \left(\frac{100\ \text{kPa}}{1\ 000\ \text{kPa}}\right)^2$$

$$= 1.64 \times 10^{-4}$$

(2) 由(1) 的计算表达式可得

$$p = \left\{\frac{(p^{\ominus})^2 x^2}{\frac{1}{4}(1-x)\left[\frac{3}{4}(1-x)\right]^3 K_p^{\ominus}}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

将 $x = 0.05$ 代入上式可得：

$p = 1\ 332.1$ kPa

5. 反应 $C(s) + 2H_2(g) \Longrightarrow CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 000\ \text{K}) = 19.29\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。若参加反应气体的摩尔分数分别为 $x(CH_4) = 0.10$，$x(H_2) = 0.80$，$x(N_2) = 0.10$，试问在 1 000 K 和 100 kPa 压力下，能否有 $CH_4(g)$ 生成？

【解题过程】 由题意可知，反应物和生成物均为气体，则由理想气体的化学反应等温式：

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q_p$

CH_4 的分压 $p(CH_4) = px(CH_4) = 100\ kPa \times 0.1 = 10\ kPa$

H_2 的分压 $p(H_2) = px(H_2) = 100\ kPa \times 0.8 = 80\ kPa$

$$Q_p = \frac{p(CH_4)/p^\ominus}{[p(H_2)/p^\ominus]^2} = \frac{10/100}{(80/100)^2} = 0.156\ 3$$

$$\Delta_r G_m = 19\ 290\ J \cdot mol^{-1} + 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 1\ 000\ K \times \ln 0.156\ 3$$
$$= 3\ 859.4\ J \cdot mol^{-1} > 0$$

在题给条件下，反应的 $\Delta_r G_m > 0$，故反应不能自发地进行，无甲烷生成。

6. 在723 K时，将0.10 mol $H_2(g)$ 和0.20 mol $CO_2(g)$ 通入抽空的瓶中，发生如下反应：

(1) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

平衡后瓶中的总压为50.66 kPa，经分析知其中水蒸气的摩尔分数为0.10。今在容器中加入过量的氧化钴 CoO(s) 和金属 Co(s)，在容器中又增加了如下两个平衡：

(2) $CoO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Co(s) + H_2O(g)$

(3) $CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g)$

经分析知容器中的水蒸气的摩尔分数为0.30。试分别计算这三个反应用摩尔分数表示的平衡常数。

【解题过程】 (1) 设平衡时水蒸气的物质的量为 α，根据化学方程式的计算

	$H_2(g)$	$+\ CO_2(g)$	$\rightleftharpoons H_2O(g)$	$+\ CO(g)$
平衡	$0.10-\alpha$	$0.20-\alpha$	α	α

由题意可知，$n_总 = 0.30$ mol

$\alpha = n_总\, x_{H_2O} = 0.30\ mol \times 0.1 = 0.03\ mol$

$$所以\ K_1 = \frac{\left(\frac{\alpha}{0.30}\right)^2}{\frac{0.10-\alpha}{0.30} \times \frac{0.20-\alpha}{0.30}} = 7.563 \times 10^{-2}$$

加入氧化钴后水蒸气和二氧化碳的物质的量分别增加了 y、z，则由化学反应方程式可知：

	$CoO(s) + H_2(g)$	$\rightleftharpoons Co(s) + H_2O(g)$
开始时	0.07 mol	0.03 mol
平衡时	$0.07\ mol - y$	$0.03\ mol + y$

	$CoO(s) + CO(g)$	$\rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g)$
开始时	0.03 mol	0.17 mol
平衡时	$0.03\ mol - z$	$0.17\ mol + z$

则气态物质的总物质的量：

$$n_总 = (0.07\ mol - y) + (0.03\ mol + y) + (0.03\ mol - z) + (0.17\ mol + z)$$
$$= 0.3\ mol$$

由题意可知水蒸气的摩尔分数为0.30，即

$$\frac{0.03\ \text{mol}+y}{0.3\ \text{mol}}=0.3, y=0.06\ \text{mol}$$

$$K_2=\frac{x(H_2O)}{x(H_2)}=\frac{n(H_2O)}{n(H_2O)}=\frac{0.03+0.06}{0.07-0.06}=9$$

又因为：反应 ② − 反应 ① = 反应 ③

$$K_3=\frac{K_2}{K_1}=\frac{9}{0.075\ 63}=119$$

7. 有人尝试用甲烷和苯为原料来制备甲苯

$$CH_4(g)+C_6H_6(g)\longrightarrow C_6H_5CH_3(g)+H_2(g)$$

通过不同的催化剂和选择不同的温度，但都以失败而告终。而在石化工业上，是利用该反应的逆反应，使甲苯加氢来获得苯，试通过如下两种情况，从理论上计算平衡转化率。

(1) 在 500 K 和 100 kPa 的条件下，使用适当的催化剂，若原料甲烷和苯的摩尔比为 1 ∶ 1，用热力学数据估算一下，可能获得的甲苯所占的摩尔分数；

(2) 若反应条件同上，使甲苯和氢气的摩尔比为 1 ∶ 1，请计算甲苯的平衡转化率。

已知 500 K 时这些物质的标准生成 Gibbs 自由能分别为

$\Delta_f G_m^\ominus(CH_4,g)=-33.08\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，

$\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_6,g)=162.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，

$\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_5CH_3,g)=172.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，

$\Delta_f G_m^\ominus(H_2,g)=0$。

【思路探索】 根据公式 $\ln K_p^\ominus=-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$ 求解 $K_p^\ominus$ 的值，再根据 $K_p^\ominus=\prod_B(p_B/p^\ominus)$ 求解离度。而正反应的标准平衡常数 $K_p^\ominus$ 与逆反应的标准平衡常数 $K_p^{\ominus'}$ 存在着 $K_p^{\ominus'}=\frac{1}{K_p^\ominus}$ 互为倒数的关系。

【解题过程】 (1) $\Delta_r G_m^\ominus(H_2,g)=\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_5CH_3,g)+\Delta_f G_m^\ominus(H_2,g)-\Delta_f G_m^\ominus(CH_4,g)-\Delta_f G_m^\ominus(C_6H_6,g)=0$。

将题意所给数据代入计算可得：

$\Delta_r G_m^\ominus(H_2,g)=43.48\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由平衡时 $\Delta_r G_m^\ominus(H_2,g)=-RT\ln K_p^\ominus$，

则 $K_p^\ominus=-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(H_2,g)}{RT}=\frac{43.48\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times500\ \text{K}}$

所以 $K_p^\ominus=2.87\times10^{-5}$

设甲烷和苯的起始量分别为 1 mol，甲苯的转化率为 α，平衡时各物质的量为

	$CH_4(g)$ +	$C_6H_6(g)$ ⇌	$C_6H_5CH_3(g)$ +	$H_2(g)$
开始	1	1	0	0
平衡	$1-\alpha$	$1-\alpha$	α	α

则 $K_p^\ominus=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}=2.87\times10^{-5}$

解之得甲苯的最大转化率为 $\alpha=5.36\times10^{-3}$

甲苯在系统中的摩尔分数为 $x_{甲苯} = \frac{\alpha}{2} = 0.0027$

(2) 设甲苯和氢的起始量分别为1 mol,甲苯的转化率为 y,根据化学反应方程式平衡时各物质的量为

$$C_6H_5CH_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + C_6H_6(g)$$

平衡　　$1-y$　　$1-y$　　y　　y

很显然此反应是反应(1) 的逆反应,设此逆反应不平衡常数为 $K_p^{\ominus}$,则

所以 $K_p^{\ominus'} = \frac{1}{K_p^{\ominus}} = 3.48 \times 10^4$

$K_p^{\ominus'} = \frac{y^2}{(1-y)^2} = 3.48 \times 10^4$

解之得:$y = 0.995 = 99.5\%$

即甲苯转化率为 99.5%

8. 在 298 K 时,$NH_4HS(s)$ 在一真空瓶中的分解反应为

$NH_4HS(s) \longrightarrow NH_3(g) + H_2S(g)$

(1) 达平衡后,测得总压为 66.66 kPa,计算标准平衡常数 $K_p^{\ominus}$,设气体为理想气体;

(2) 若瓶中已有 $NH_3(g)$,其压力为 40.00 kPa,计算这时瓶中的总压。

【思路探索】 根据公式 $K_p^{\ominus} = \prod_B (p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由题意所给的反应可知:NH_3 与 H_2S 计量系数为 1∶1,而 NH_4HS 为固态,且总压为 66.66 kPa,所以 $p(H_2S) = p(NH_3) = 33.33\ kPa$

所以 $K_p^{\ominus} = \frac{p(NH_3)}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p(H_2S)}{p^{\ominus}} = \left(\frac{33.33\ kPa}{100\ kPa}\right)^2 = 0.111$

(2) 由题意可知瓶中已有 $NH_3(g)$,其压力为 40.00 kPa,则平衡时 $p(NH_3) = p(H_2S) + 40.00\ kPa$,

$K_p^{\ominus} = \frac{p(NH_3)}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p(H_2S)}{p^{\ominus}} = \frac{p(H_2S) + 40.00\ kPa}{100\ kPa} \cdot \frac{p(H_2S)}{100\ kPa} = 0.111$

$p(H_2S) = 18.87\ kPa$

$p_{总} = 40.00\ kPa + 18.87\ kPa + 18.87\ kPa = 77.74\ kPa$

9. 在 870 K 和 100 kPa 下,下列反应达到平衡

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

若将压力从 100 kPa 提高到 50 000 kPa,问:

(1) 若各气体仍作为理想气体处理,其标准平衡常数有无变化?

(2) 若各气体的逸度因子分别为 $\gamma(CO_2) = 1.09$、$\gamma(H_2) = 1.10$、$\gamma(CO) = 1.23$、$\gamma(H_2O(g)) = 0.77$,则平衡应向何方移动?

【思路探索】 温度一定时,标准平衡常数是一个定值 $K_f^{\ominus} = K_p^{\ominus}K_\gamma$ 以及 $K_p^{\ominus} = K_x\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\sum_B \nu_B}$,然后对 K_x 的变化做出分析。

【解题过程】 (1) 对理想气体有 $\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0$,$\left(\frac{\partial \ln K_c^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = 0$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T=-\frac{\sum_B \nu_B}{p}$$

即标准平衡常数只是温度的函数，温度一定时，压力增加，标准平衡常数保持不变。

由题意可知该反应的$\sum_B \nu_B=0$，故$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T=0$，即增加或降低压力对平衡无影响。

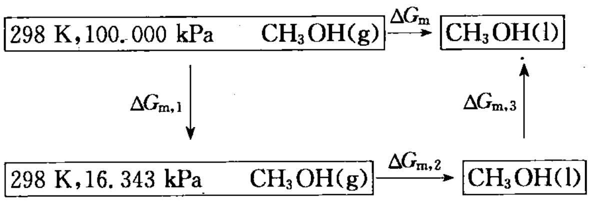
(2) 由 $K_f^\ominus=K_p^\ominus K_\gamma=K_p^\ominus \frac{\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2O}}$，$K_\gamma=\frac{\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2O}}=\frac{1.09\times 1.10}{1.23\times 0.77}=1.266$

又因为$K_f^\ominus$ 只是温度的函数，在一定温度下有定值，而$K_\gamma>1$，当压力从 $p^\ominus$ 增加至 500 $p^\ominus$ 时，$K_p^\ominus$ 必然减小，因为$K_p^\ominus=K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B}=K_x$，所以$K_x$下降，平衡向左移动。

10. 298 K 时，已知甲醇蒸气的标准摩尔 Gibbs 生成自由能 $\Delta_r G_m^\ominus(CH_3OH,g)$ 为 $-161.92\ kJ\cdot mol^{-1}$，试求甲醇液体的标准摩尔 Gibbs 生成自由能 $\Delta_r G_m^\ominus(CH_3OH,l)$。已知该温度下甲醇液体的饱和蒸气压为 16.343 kPa。假定气体为理想气体。

【思路探索】 设计可逆过程求解各步的 $\Delta G_{m,i}$，然后根据 $\Delta_f G_{m(l)}=\Delta G_m+\Delta_f G_m^\ominus(g)$ 进行求解得 ΔG_m。

【解题过程】 整个反应过程可以设计如下的反应途径来守成：



$\Delta G_m=\Delta G_{m,1}+\Delta G_{m,2}+\Delta G_{m,3}$

其中，液体的Gibbs自由能随压力变化，体积变化很小，$\Delta V\approx 0$，$\Delta G_{m,1}=0$，可逆相变为零 $\Delta G_{m,2}=0$

$$\text{所以 } \Delta G_m\approx\int_{100\ kPa}^{16.343\ kPa}V_g dp=\int_{100\ kPa}^{16.343\ kPa}\frac{RT}{p}dp=RT\ln\frac{16.343\ kPa}{100\ kPa}$$

$$=8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K\times \ln 0.16343$$

$$=-4.477\ kJ\cdot mol^{-1}$$

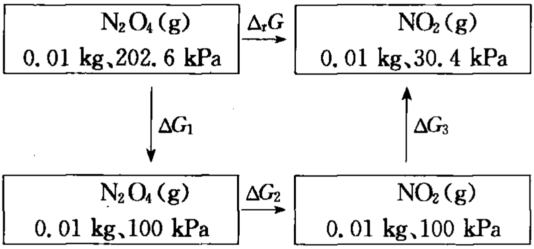
$$\Delta_f G_m^\ominus(1)=\Delta G_m+\Delta_f G_m(g)=161.92\ kJ\cdot mol^{-1}-4.47\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-166.4\ kJ\cdot mol^{-1}$$

11. 298 K 时有 0.01 kg 的 $N_2O_4(g)$，压力为 202.6 kPa，若把它全部分解为 $NO_2(g)$，压力为 30.4 kPa，试求过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G$。

【思路探索】 设计可逆过程，求解各步的 ΔG_i，然后相加，求得整个过程的 ΔG。

【解题过程】 $N_2O_4(g)$ 转变成 $NO_2(g)$ 的反应过程可以设置如下的反应途径来完成：



查附录表可知 $\Delta_fG_m^\ominus(NO_2,g)=51.31\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_fG_m^\ominus(N_2O_4,g)=97.89\ kJ\cdot mol^{-1}$。

由题意可知，

$$n(N_2O_4)=\frac{10\ g}{92\ g\cdot mol^{-1}}=0.108\ 7\ mol$$

$$n(NO_2)=\frac{10\ g}{46\ g\cdot mol^{-1}}=0.217\ 4\ mol$$

$$\Delta G_1=n(N_2O_4)\cdot RT\ln\frac{p^\ominus}{p_1}$$

$$=0.108\ 7\ mol\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K\times\ln\frac{100}{202.6}$$

$$=-190.1\ J$$

$$\Delta G_2=n_{NO_2}\Delta_fG_m^\ominus(NO_2,g)-n_{N_2O_4}\Delta_fG_m^\ominus(N_2O_4,g)$$

$$=0.217\ 4\ mol\times 51.31\times 10^3\ J\cdot mol^{-1}-0.108\ 7\ mol\times 97.89\times 10^3\ J\cdot mol^{-1}K$$

$$=514.1\ J$$

$$\Delta G_3=n(NO_2)\cdot RT\ln\frac{p_2}{p^\ominus}$$

$$=0.217\ 4\ mol\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K\times\ln\left(\frac{30.4}{100}\right)$$

$$=-641.3\ J$$

$$\Delta_rG=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3=-190.1\ J+514.1\ J-641.3\ J=-317.3\ J$$

12. 对某气相反应，证明：$\left(\frac{\partial\ln K_c^\ominus}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_rU_m^\ominus}{RT^2}$。

证明：设气体为理想气体，则

$$K_a^\ominus=K_f^\ominus=K_p^\ominus=K_c^\ominus\left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B\nu_B}$$

对上式两边取对数并求导

$$\left(\frac{d\ln K_c^\ominus}{dT}\right)_p=\left(\frac{d\ln K_p^\ominus}{dT}\right)_p-\frac{\sum_B\nu_B}{T}$$

因为 $\left(\frac{d\ln K_p^\ominus}{dT}\right)_p=\frac{\Delta_rH_m^\ominus}{RT^2}$

$$\frac{\sum_B\nu_B}{T}=\frac{\sum_B\nu_BRT}{RT^2}=\frac{\Delta(pV)}{RT^2}$$

所以原式 $= \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} - \dfrac{\Delta(pV)}{RT^2} = \dfrac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$

所以等式得证。

13. 银可能受 H_2S 气体的腐蚀而发生下列反应

$$H_2S(g) + 2Ag(s) \longrightarrow Ag_2S(s) + H_2(g)$$

已知在 298 K 和 100 kPa 压力下，$Ag_2S(s)$ 和 $H_2S(g)$ 的标准生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-40.26\ kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-33.02\ kJ \cdot mol^{-1}$。试问在 298 K 和 100 kPa 压力下，

(1) 在 $H_2S(g)$ 和 $H_2(g)$ 的等体积的混合气体中，Ag 是否会被腐蚀生成 $Ag_2S(s)$？

(2) 在 $H_2S(g)$ 和 $H_2(g)$ 的混合气体中，$H_2S(g)$ 的摩尔分数低于多少时便不至于使 Ag 被腐蚀？

【解题过程】 等体积的 H_2 和 H_2S 组成的混合气体中 $p(H_2) = p(H_2S)$

所以 $RT\ln Q_p = RT\ln \dfrac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus} = 0$

而 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q_p$

所以 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(Ag_2S) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2S)$

$= (-40.26 + 33.02)\ kJ \cdot mol^{-1}$

$= -7.24\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m < 0$，反应自动进行，Ag 会被腐蚀而生成 Ag_2S。

(2) 设 $H_2S(g)$ 的摩尔分数为 x，则

$$Q_p = \frac{1-x}{x}$$

欲使反应不能自发进行，Ag 不会被腐蚀，则要求反应的 $\Delta_r G_m > 0$，

即 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q_p$

$$= -7.24 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1} + 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K \times \ln \frac{1-x}{x} > 0$$

解之得：$x < 0.051$

即 H_2S 的摩尔分数低于 5.1% 时，Ag 才不致被腐蚀。

14. 已知在 298 K 和 100 kPa 压力下，反应 $CO(g) + H_2O \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，将各气体视为理想气体，试计算：

(1)298 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$；

(2)596 K、500 kPa 下反应的 $\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$；

(3)596 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K_p^\ominus$。

需要的热力学数据如 $\Delta_f H_m^\ominus$，$S_m^\ominus$，$C_{p,m}$ 请从附录的数据表中查阅。

【解题过程】 (1)$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2) - \Delta_f G_m^\ominus(CO) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2O)$

$= -394.359\ kJ \cdot mol^{-1} + 0\ kJ \cdot mol^{-1} - (-110.525)\ kJ \cdot mol^{-1} - (-241.818)\ kJ \cdot mol^{-1}$

$= -28.619\ kJ \cdot mol^{-1}$

(2) 理想气体的焓只是温度的函数，与压力无关，所以

$\Delta_r H_m(298\ K, 500\ kPa) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298\ K)$

$= (-393.509 + 0 + 241.818 + 110.525)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= -41.166\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因温度变化不大,假定 $C_{p,\text{m}}$ 不随温度而变化,则

$$\Delta_r C_p = \sum_B \nu_B C_{p,\text{m}}(B)$$

$= (37.11 + 28.82429.142 - 33.577)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\doteq 3.215\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta_r H_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) = \Delta_r H_m(298\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) + \int_{298\ \text{K}}^{596\ \text{K}} \Delta C_{p,\text{m}} \text{d}T$$

$= [-41.166 + 3.215 \times 10^{-3} \times (596 - 298)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= -40.21\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(298\ \text{K}) = \sum_B \nu_B S_m^{\ominus}(B, 298\ \text{K})$$

$= (213.74 + 130.684 - 197.674 - 188.825)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$= -42.075\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(596\ \text{K}) = \Delta_r S_m^{\ominus}(298\ \text{K}) + \int_{298\ \text{K}}^{596\ \text{K}} \frac{\Delta_\gamma G_p}{T} \text{d}T$$

$= \left(-42.075 + 3.215 \times \ln \frac{596}{298}\right)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$= -39.85\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

因为$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$

$\Delta_r S_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) = \Delta_r S_m^{\ominus}(596\ \text{K}) = -39.852\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(3) 在 596 K, $p^{\ominus}$ 时, $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta S_m^{\ominus}$

则 $\Delta_r G_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) = \Delta_r H_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) - T\Delta_r S_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa})$

$= [-40.208 \times 10^3 - 596 \times (-39.85)]\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= -16.46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

在等温条件下, $\Delta_r G_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) = \Delta_r G_m(596\ \text{K}, 100\ \text{kPa}) + \int_{100\ \text{kPa}}^{500\ \text{kPa}} \Delta V_m \text{d}p$,因为 $\Delta V_m = 0$,

所以 $\Delta_r G_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) = \Delta_r G_m(596\ \text{K}, 100\ \text{kPa})$,即 $\Delta_r G_m^{\ominus}(596\ \text{K}) = \Delta_r G_m(596\ \text{K}, 500\ \text{kPa}) = -16.46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_p^{\ominus} = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(596\ \text{K})}{RT}\right\}$$

$$= \exp\left(-\frac{-16\ 460}{8.314 \times 596}\right) = 27.70$$

15. 已知反应 $(CH_3)_2CHOH(g) =\!=\!= (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$ 的 $\Delta_r C_{p,\text{m}}^{\ominus} = 16.72\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。在 457 K 时的 $K_p^{\ominus} = 0.36$,在 298 K 时的 $\Delta_r H_m^{\ominus} = 61.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。(1) 写出 $\ln K_p^{\ominus} - T$ 的函数关系式;(2) 计算 500 K 时的 $K_p^{\ominus}$ 值。

【思路探索】 根据公式 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \text{K}) + \int_{T_2}^{T} \Delta_r C_{p,\text{m}} \text{d}T$ 推出 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 关

第6章

于 T 的函数关系式，再利用吉布斯－亥姆霍兹公式对 T 积公求解。

【解题过程】 (1)$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) + \int_{298\ \text{K}}^{T} \Delta_r C_{p,m} dT$

将已知数据代入上式可得：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = 61\ 500\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 16.72\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (T - 298\ \text{K})$$
$$= 56\ 571.44\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 16.72\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T$$

$$\frac{d\ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}$$
$$= \frac{56\ 517\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT^2} + \frac{16.72\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{RT}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{56\ 571\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT} + \frac{16.72\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{R} \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + H_0$$
$$= \frac{6\ 797}{T/\text{K}} + 2.01 \times \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + H_0$$

将 $T = 457\ \text{K}, K_p^\ominus = 0.36$ 代入可得

$$\ln 0.36 = -\frac{6\ 797}{457} + 2.01 \times \ln 457 + H_0$$

解之得：$H_0 = 1.541$

$\ln K_p^\ominus$ 与 T 的函数关系为

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{6\ 797}{T/\text{K}} + 2.01 \times \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 1.541$$

(2) 将 $T = 500\ \text{K}$ 代入上式可得：

$$\ln K_p^\ominus(500\ \text{K}) = -\frac{6\ 797}{500} + 2.01 \times \ln 500 + 1.541 = 0.438\ 2$$

$$K_p^\ominus(500\ \text{K}) = 1.55$$

16. 已知下列氧化物的标准摩尔生成 Gibbs 自由能与温度的关系为

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}) = (-3\ 849 \times 10^2 + 74.48T/\text{K})\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) = (-1\ 163 \times 10^2 - 83.89T/\text{K})\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) = -3\ 954 \times 10^2\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 试用计算说明在 0.133 Pa 的真空条件下，用炭粉还原固态 MnO 生成纯 Mn 及 CO(g) 的最低还原温度是多少；

(2) 在(1) 的条件下，用计算说明还原反应能否按下列方程式进行。

$$2\text{MnO(s)} + \text{C(s)} \Longrightarrow 2\text{Mn(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$$

【解题过程】 炭粉还原固态 MnO 的反应方程式

$$\text{MnO(s)} + \text{C(s)} \Longrightarrow 2\text{Mn(s)} + \text{CO(g)}$$

因为 C(s) 和 Mn(s) 都是单质，$\Delta_f G_m^\ominus = 0, \Delta_f G_m^\ominus(\text{Mn}) = 0$,

所以 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Mn}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C})$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO,g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO,s})$$
$$= (-1\ 163 \times 10^2 - 83.89T/\text{K})\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-3\ 849 \times 10^2 + 74.48T/\text{K})\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= (2\ 686 \times 10^2 - 158.37T/\text{K})\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = p(\text{CO})/p^\ominus = 0.133/10^5 = 1.33 \times 10^{-6}$$

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q$

$= (2\ 686\times10^2 - 158.71T/K)\ J\cdot mol^{-1} + 8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot T\cdot \ln(1.33\times10^{-6})$

$= (2\ 686\times10^2 - 271.3T/K)\ J\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q < 0$，则反应向左进行，

$(2\ 686\times10^2 - 271.31T/K)\ J\cdot mol^{-1} < 0$

解之得：$T > 990.0\ K$

所以用炭粉还原 MnO 生成纯 Mn 及 CO(g) 的最低还原温度是 990.0 K

(2) 在 $T = 990.0\ K$，$p = 0.133\ Pa$ 条件下，反应

$2MnO(s) + C(s) \xlongequal{\quad} 2Mn(s) + CO_2(g)$

$\Delta_r G_m^\ominus(990.0\ K) = 2\Delta_f G_m^\ominus(Mn) + \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus(MnO) - \Delta_f G_m^\ominus(C)$

而 Mn(s) 和 C(s) 均为单质，$\Delta_f G_m^\ominus(C) = 0$，$\Delta_f G_m^\ominus(Mn) = 0$，所以

$\Delta_r G_m^\ominus(990.0\ K) = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2, g) - 2\Delta_f G_m^\ominus(MnO, s)$

$= -3\ 954\times10^2\ J\cdot mol^{-1} - 2(-3\ 849\times10^2 + 74.48T/K)\ J\cdot mol^{-1}$

$= (3\ 744\times10^2 - 148.96T/K)\ J\cdot mol^{-1}$

将 $T = 990.0\ K$ 代入可得：

$\Delta_r G_m^\ominus(990.0\ K) = (3\ 744\times10^2 - 148.96\times990.0)\ J\cdot mol^{-1}$

$= 2.27\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\ominus}\right)$$

$= (2.27\times10^5 + 8.314\times990\ln^{1.33\times10^{-6}})\ J\cdot mol^{-1}$

$= 115.04\times10^3\ J\cdot mol^{-1} > 0$

故此反应不能发生。

17. 从 $NH_3(g)$ 制备 HNO_3 的一种工业方法是将 $NH_3(g)$ 与空气的混合物通过高温下的金属 Pt 催化剂，主要反应为 $4NH_3(g) + 5O_2(g) \xlongequal{\quad} 4NO(g) + 6H_2O(g)$。计算 1 073 K 时的标准平衡常数。设反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而改变，所需热力学数据从附录查阅。

【思路探索】 由公式 $\ln K_p^\ominus = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$ 求得 $\ln K_p^\ominus(T)$ 的值，再由 $\dfrac{d\ln K^\ominus}{dT} = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT^2}$ 推出 $\ln\dfrac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$，进而可求解 $K_p^\ominus(1\ 073\ K)$。

【解题过程】 根据附录表查得温度为 1 073 K 时如下数据：

	$NH_3(g)$	$H_2O(g)$	$NO(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus(298K)/(kJ\cdot mol^{-1})$	−46.11	−241.818	90.25	0
$\Delta_f G_m^\ominus(298\ K)/(J\cdot mol^{-1})$	−16.45	−228.572	86.55	0

对于此反应 $4NH_3(g) + 5O_2(g) \xlongequal{\quad} 4NO(g) + 6H_2O(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = 6\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g) + 4\Delta_f H_m^\ominus(NO, g) - 4\Delta_f H_m^\ominus(NH_3, g)$

$= [6\times(-241.82) + 4\times(90.25) - 4(-46.11)]\ kJ\cdot mol^{-1}$

$= -905.468\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K}) = 6\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,g) + 4\Delta_f G_m(NO,g) - 4\Delta_f G_m^\ominus(NH_3,g)$

$= [6\times(-228.57)+4\times 86.55-4(-16.45)]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$=-959.432\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln K_p^\ominus(298\ \text{K}) = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K})}{RT}$，代入数据可得

$\ln K_p^\ominus(298\ \text{K}) = \dfrac{959.432\times 10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 387.2$

所以 $K_p^\ominus(298\ \text{K}) = e^{387.2} = 1.44\times 10^{168}$

假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随度而改变，则有 $\ln\dfrac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$

代入数据可得

$\ln\dfrac{K_p^\ominus(1\,073\ \text{K})}{K_p^\ominus(298\ \text{K})} = \dfrac{959.432\times 10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\times\left(\dfrac{1}{298\ \text{K}}-\dfrac{1}{1\,073\ \text{K}}\right)=-263.96$

$\ln K_p^\ominus(1\,073\ \text{K}) = -263.97+387.2=123.2$

$K_p^\ominus(1\,073\ \text{K}) = 3.2\times 10^{53}$

18. 用空气和甲醇蒸气通过银催化剂制备甲醛，在反应过程中银逐渐失去光泽，并且有些碎裂。试根据下述数据，说明在 823 K 和气体压力为 100 kPa 的反应条件下，银催化剂是否有可能被氧化为氧化银。已知 $Ag_2O(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus=-11.20\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus=-31.05\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。$O_2(g)$，$Ag_2O(s)$，$Ag(s)$ 在 298 ～ 823 K 的温度区间内的平均定压摩尔热容分别为 $29.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$65.86\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$25.35\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

【思路探索】 先将 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 分别求出，再利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 以及 $\Delta G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q_p$ 求得 ΔG_m，根据其正负性来判断反应的可行性。

【解题过程】 生成氧化银的的反应为 $2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{} Ag_2O(s)$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus(Ag_2O) - 2\Delta_f G_m^\ominus(Ag) - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(O_2)$

因为 Ag 和 O_2 均为单质，$\Delta_f G_m^\ominus(Ag) = \Delta_f G_m^\ominus(O_2) = 0$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus(Ag_2O) = -11.20\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(Ag_2O) - 2C_{p,m}(Ag) - \frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)$

$= (65.86-2\times 25.35-\frac{1}{2}\times 29.36)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 0.48\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(Ag_2O) - 2\Delta_f H_m^\ominus(Ag) - \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(O_2)$

同理 Ag 和 O_2 均为单质，$\Delta_f H_m^\ominus(Ag) = \Delta_f H_m^\ominus(O_2) = 0$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(Ag_2O) = -31.05\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) + \int_{298\ \text{K}}^{T}\Delta_r C_{p,m}\text{d}T$

$=-31\,050\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}+0.48\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(T-298\ \text{K})$

根据 Gibbs-Helmholtz 方程，有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

所以$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(823\ \text{K})}{823\ \text{K}} - \frac{\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K})}{298\ \text{K}} = -\int_{298\ \text{K}}^{823\ \text{K}} \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{T^2}\text{d}T$

将以上计算所得数据代入计算可得：

$\Delta_r G_m^\ominus(823\ \text{K}) = 23.62\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因为 $\Delta_r G_m(823\ \text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(823\ \text{K}) + RT\ln Q_p$

$$Q_p = \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{-\frac{1}{2}} = (0.21)^{-\frac{1}{2}}$$

所以 $\Delta_r G_m(823\ \text{K}) = 28.96\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

反应不能进行，Ag 不会被空气中的氧氧化

19. 已知Br_2(g)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = 30.91\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus = 3.11\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而改变，试计算：

(1)Br_2(l) 在 298 K 时的饱和蒸气压；

(2)Br_2(l) 在 323 K 时的饱和蒸气压；

(3)Br_2(l) 在 100 kPa 时的沸点。

【思路探索】 利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$ 及 $\frac{\text{d}\ln K_p^\ominus}{\text{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}$ 分别求出 $K_p^\ominus$ 及 $\ln\frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)}$ 的表达式，再结合 $K_p^\ominus = K_p c p^{\ominus -\sum \nu_B}$，求解蒸气压 p。

【解题过程】 (1) 溴的气液平衡反应方程式：$Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K}) = \Delta_f G_m^\ominus(Br_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(Br_2, l)$

$= 3.11\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 = 3.11\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

平衡时：$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln Q_p = 0$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K}) = -RT\ln K_p^\ominus(298\ \text{K}) = -RT\ln\left(\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus}\right)$$

所以 $\ln p_{Br_2}(g)/p^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus/RT$

$$= -\frac{3.11\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = -1.255$$

所以$\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus} = 0.285$，$p_{Br_2} = 28.5\ \text{kPa}$

(2) 由题意可知气液平衡的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变化，则

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(Br_2, g) - \Delta_f H_m^\ominus(Br_2, l) = 30.91\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln\frac{K_p^\ominus(323\ \text{K})}{K_p^\ominus(298\ \text{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{323\ \text{K}}\right)$$

$$= \frac{30\ 910\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{323\ \text{K}}\right)$$

$$= 0.965\ 6$$

$$\frac{K_p^\ominus(323\ \text{K})}{K_p^\ominus(298\ \text{K})} = 2.626$$

$K_p^\ominus(323\ \text{K}) = 2.627 \times K_p^\ominus(298\ \text{K}) = 2.627 \times 0.285 = 0.749$

$p(Br_2) = p^\ominus K_p^\ominus(323\ \text{K}) = 100\ \text{kPa} \times 0.749 = 74.90\ \text{kPa}$

(3) 沸腾时，$p_{Br_2} = p^\ominus$，即 $K_p^\ominus(T) = 1$，则

$\ln \dfrac{K_p^\ominus(298\ \text{K})}{K_p^\ominus(T)} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_b} - \dfrac{1}{298\ \text{K}}\right)$，代入数据可得

$\ln 0.285 = \dfrac{30\ 910\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\dfrac{1}{T_b} - \dfrac{1}{298\ \text{K}}\right)$，解之得

$T_b = 331.3\ \text{K}$

20. 在 448～688 K 的温度区间内，用分光光度计研究了下面的气相反应：$I_2(g)$ + 环戊烯(g) $\longrightarrow$ 2HI(g) + 环戊二烯(g)。得到标准平衡常数与温度的关系式为 $\ln K_p^\ominus = 17.39 - \dfrac{51\ 034\ \text{K}}{4.575\ T}$，试计算：(1) 在 573 K 时反应 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$；(2) 若开始时用等物质的量的 $I_2(g)$ 和环戊烯(g) 混合，温度为 573 K，起始总压为 100 kPa，达平衡后 $I_2(g)$ 的分压；(3) 起始总压为 1 000 kPa，达平衡后 $I_2(g)$ 的分压。

【思路探索】 根据公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$ 求得 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关于 T 的表达式，再与 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 比较可以分别求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$；再根据公式 $K_p^\ominus = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 就可以得出反应达到平衡时 I_2 的分压。

【解题过程】 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$

$= -RT\left(17.39 - \dfrac{51\ 034\ \text{K}}{4.575\ T}\right)$

$= 92\ 742.44\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - (144.58\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times T$

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$

对比两式可得：$\Delta_r H_m^\ominus(573\ \text{K}) = 92.74\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(573\ \text{K}) = 144.58\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

当 $T = 573$ K 时，$\Delta_r G_m^\ominus(573\ \text{K}) = 9.90\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(2) 根据题意和(1) 的计算可得

$\ln K_p^\ominus(573\ \text{K}) = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\dfrac{9\ 900\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 573\ \text{K}} = -2.078$

$K_p^\ominus(573\ \text{K}) = 0.125$

设平衡时环戊二烯的分压为 x Pa，则对于反应：

	$I_2(g)$ +	环戊烯(g) $\longrightarrow$	2HI(g) +	环戊二烯(g)
起始分压	0.5×10^5 Pa	0.5×10^5 Pa		
平衡分压	$0.5 \times 10^5\ \text{Pa} - x$	$0.5 \times 10^5\ \text{Pa} - x$	$2x$	x

$$K_p^\ominus(573\ \text{K}) = \frac{\dfrac{p(\text{环戊二烯})}{p^\ominus}\left[\dfrac{p(\text{HI})}{p^\ominus}\right]^2}{\dfrac{p(\text{环戊烯})}{p^\ominus} \cdot \dfrac{p(I_2)}{p^\ominus}} = \frac{x(2x)^2}{(0.5 \times 10^5\ \text{Pa} - x)^2 p^\ominus} = 0.125$$

解之得：$x = 1.56 \times 10^4$ Pa

(3) 由题意可知：起始总压为 1 000 kPa，而 $K_p^\ominus$ 与压力无关。

$$K_p^\ominus(573\ \mathrm{K}) = \frac{x(2x)^2}{(0.5\times10^6\ \mathrm{Pa}-x)^2 p^\ominus} = 0.125$$

$x = 8.18\times10^4$ Pa

$p(I_2) = (0.5\times10^6 - 8.18\times10^4)$ Pa $= 4.18\times10^5$ Pa

21. 已知在 298 K 时，下列反应：

①$CO_2(g) + 2NH_3(g) \longrightarrow H_2O(g) + CO(NH_2)_2(s)$，$\Delta_r G_m^\ominus(1) = 1\ 908\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

②$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$，$\Delta_r G_m^\ominus(2) = 228\ 597\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

③C(石墨) $+ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$，$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -394\ 384\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

④$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$，$\Delta_r G_m^\ominus(4) = -32\ 434\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

试求：(1) 尿素 $CO(NH_2)_2(s)$ 的标准摩尔生成Gibbs自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$；(2) 由稳定单质生成尿素反应的平衡常数与上列反应平衡常数的关系式；(3) 由单质生成尿素反应的平衡常数 $K_p^\ominus$。

【解题过程】 将反应(1)＋反应(2)＋反应(3)＋反应(4) 得

尿素 $CO(NH_2)_2(s)$ 的生成反应如下：

$$\text{C(石墨)} + \frac{1}{2}O_2(g) + N_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2(s)$$

$\Delta_f G_m^\ominus$(尿素,s) $= \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) + \Delta_r G_m^\ominus(3) + \Delta_r G_m^\ominus(4)$

$= (1\ 908 + 228\ 597 - 394\ 384 - 32\ 434)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = -196\ 313\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

(2) 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$，所以由稳定单质生成尿素反应的平衡常数 $K_p^\ominus$ 与上述四个反应的平衡常数间的关系，有

$K_p^\ominus = K_p^\ominus(1)\cdot K_p^\ominus(2)\cdot K_p^\ominus(3)\cdot K_p^\ominus(4)$

(3) $K_p^\ominus = \exp\left(-\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left[\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(\text{尿素})}{RT}\right] = \dfrac{196\ 313\cdot \mathrm{mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}$

$= 2.58\times10^{34}$

22. 800 K，100 kPa 时，$C_6H_5C_2H_5(g) \longrightarrow C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$ 的 $K_p^\ominus = 0.05$，试计算：

(1) 平衡时乙苯的解度度 α；

(2) 若在原料中添加水蒸气，使乙苯和水蒸气的摩尔比为 1∶9，总压仍为 100 kPa，求此时乙苯的解离度 α。

【解题过程】 (1) 根据题意，反应达平衡时各物质的量为：

	$C_6H_5C_2H_5(g) \longrightarrow$	$C_6H_5C_2H_3(g)$	$+\ H_2(g)$	
开始时	1 mol	0	0	
平衡时	$(1-\alpha)$ mol	α mol	α mol	$n_{总} = (1+\alpha)$ mol

$$K_p^\ominus = \frac{[p(C_6H_5C_2H_3)/p^\ominus][p(H_2)/p^\ominus]}{p(C_6H_5C_2H_5)/p^\ominus} = \frac{x(C_6H_5C_2H_3)x(H_2)}{x(C_6H_5C_2H_5)}\cdot\frac{(p/p^\ominus)^2}{p/p^\ominus}$$

$= 0.05$

将 $p = 100$ kPa，$x(C_6H_5C_2H_3) = \dfrac{\alpha}{1+\alpha}$，$x(H_2) = \dfrac{\alpha}{1+\alpha}$，$x(C_6H_5C_2H_5) = \dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}$

代入上式，得 $K_p^\ominus = \dfrac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.05$

解之得，$\alpha = 0.218$

(2) 由题意可知

$n_{总} = (10+\alpha')\ \text{mol}$

$$K_p^{\ominus} = \frac{\alpha'^2}{(1-\alpha')(10+\alpha')} = 0.05$$

解之得：$\alpha' = 0.508$

23. 设在某一温度下，有一定量的$PCl_5(g)$在100 kPa压力下的体积为1 dm^3，在该条件下$PCl_5(g)$的解离度$\alpha = 0.5$。用计算说明在下列几种情况下，$PCl_5(g)$的解离度是增大还是减小。

(1) 使气体的总压降低，直到体积增加到2 dm^3；

(2) 通入$N_2(g)$，使体积增加到2 dm^3，而压力仍保持为100 kPa；

(3) 通入$N_2(g)$，使体积增加到200 kPa，而压力仍保持为1 dm^3；

(4) 通入$Cl_2(g)$，使体积增加到200 kPa，而压力仍保持为1 dm^3。

【思路探索】 利用一定温度下，$K_p^{\ominus}$不变来计算各情况下的解离度。

【解题过程】 设反应开始前$PCl_5(g)$的量为1 mol，平衡时$PCl_5(g)$的解离度$\alpha = 0.5$，则对于反应达到平衡时各物质的物质的量为：

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons$	$PCl_3(g) +$	$Cl_2(g)$
反应前	1 mol	0	0
平衡时	$(1-\alpha)$ mol	α mol	α mol

$n_{总} = (1+\alpha)\ \text{mol} = 1.5\ \text{mol}$

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\frac{p}{p^{\ominus}}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^{\ominus}} = \frac{0.5^2}{1-0.5^2}\frac{100\ \text{kPa}}{p^{\ominus}} = \frac{1}{3}$$

(1) 设$PCl_5(g)$的解度度为α_1，则

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons$	$PCl_3(g) +$	$Cl_2(g)$	
平衡时	$(1-\alpha_1)$ mol	α_1 mol	α_1 mol	$n_{总} = (1+\alpha_1)$ mol

根据理想气体的状态方程：$\frac{p_0V_0}{n_0} = \frac{p_1V_1}{n_1}$

$$\frac{100\ \text{kPa}\times 1\ \text{dm}^3}{1.5\ \text{mol}} = \frac{p_1\times 2\ \text{dm}^3}{(1+\alpha_1)\ \text{mol}}$$

解之得：$p_1 = \left(\frac{1+\alpha_1}{3}\right)\times 100\ \text{kPa}$

设气体为理想气体，则$K_p^{\ominus}$只是温度的函数。将$p_1 = \left(\frac{1+\alpha_1}{3}\right)\times 100\ \text{kPa}$代入平衡常数表达式

$$K_p^{\ominus} = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2}\frac{p_1}{p^{\ominus}} = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2}\frac{1+\alpha_1}{3}\times\frac{100}{100} = \frac{1}{3}$$

解之得：$\alpha_1 = 0.618 > 0.5$，故解离度增加。

(2) 设$PCl_5(g)$的解离度为α_2，则

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl(g)$$

平衡时 $(1-\alpha_2)$mol α_2 mol α_2 mol

$n_总 = (1+\alpha_2+n_{N_2})$mol

因为$\dfrac{p_0V_0}{n_0} = \dfrac{p_2V_2}{n_总}$

所以$\dfrac{100\ kPa\times 1\ dm^3}{1.5\ mol} = \dfrac{100\ kPa\times 2\ dm^3}{n_总}$

解之得 $n_总 = 3$ mol

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha_2}{n_总}\cdot\frac{p^2}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha_2}{n_总}\cdot\frac{p_2}{p^\ominus}} = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)n_总}\cdot\frac{p_2}{p^\ominus} = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)\times 3}\times\frac{100}{100} = \frac{1}{3}$$

解之得 $\alpha_2 = 0.618$

所以平衡时 $PCl_5(g)$ 的解离度增加。

(3) 设 $PCl_5(g)$ 的解离度为 α_3，则

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡时 $(1-\alpha_3)$ mol α_3 mol α_3 mol $n_总 = (1+\alpha_3+n_{N_2})$ mol

根据理想气体的状态方程：$\dfrac{p_0V_0}{n_0} = \dfrac{p_3V_3}{n_总}$

$$\frac{100\ kPa\times 1\ dm^3}{1.5\ mol} = \frac{200\ kPa\times 1\ dm^3}{n_总}$$

解之得：$n_总 = 3$ mol

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha_3}{n_总}\ \frac{p_3}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha_3}{n_总}\ \frac{p_3}{p^\ominus}} = \frac{\alpha_3^2}{(1-\alpha_3)n_总}\ \frac{p_3}{p_总} = \frac{\alpha_3^2}{(1-\alpha_3)\times 3}\times\frac{200}{100} = \frac{1}{3}$$

解之得：$\alpha_3 = 0.5 = \alpha$

故解离度不变。

(4) 设通入氯气的量为 x mol，$PCl_5(g)$ 的解离度为 α_4，则

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡时 $(1-\alpha_4)$ mol α_4 mol (α_4+x) mol $n_总 = (1+\alpha_4+x)$ mol

根据理想气体的状态方程：$\dfrac{p_0V_0}{n_0} = \dfrac{p_4V_4}{n_总}$

$\dfrac{100\ kPa\times 1\ dm^3}{1.5\ mol} = \dfrac{200\ kPa\times 1\ dm^3}{n_总}$

解之得：$n_总 = 3$ mol，所以 $\alpha_4 + x = 2$ mol

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha_4}{n_总}\ \frac{p_4}{p^\ominus}\right)\left(\frac{\alpha_4+x}{n_总}\ \frac{p_4}{p^\ominus}\right)}{\frac{1-\alpha_4}{n_总}\ \frac{p_4}{p^\ominus}} = \frac{\frac{\alpha_4}{3}\times\frac{2}{3}}{\frac{1-\alpha_4}{3}}\ \frac{p_4}{p^\ominus} = \frac{2\alpha_4}{(1-\alpha_4)\times 3}\times\frac{200}{100} = \frac{1}{3}$$

解之得：$\alpha_4 = 0.2 < 0.5$

故解离度下降

24. $CO_2(g)$ 与 $H_2S(g)$ 在高温的反应为 $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$，今在 610 K 时将 4.4 g 的 $CO_2(g)$ 加入体积为 2.5 dm^3 的空瓶中，然后再充入 $H_2S(g)$ 使总压为 1 000 kPa。达平衡后取样分析，得其中含 $H_2O(g)$ 的摩尔分数为 0.02。将温度升至 620 K 重复上述实验，达平衡后取样分析，得其中含 $H_2O(g)$ 的摩尔分数为0.03。视气体为理想气体，试计算：

(1)610 K 时的 $K_p^\ominus$；

(2)610 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$；

(3) 设反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变，求 $\Delta_r H_m^\ominus$；

(4) 在 610 K 时，往该体积的瓶中充入不参与反应的气体，直至压力加倍，则 COS(g) 产量有何变化？若充入不参与反应的气体，保持压力不变，而使体积加倍，则 COS(g) 的产量又有何变化？

【思路探索】 根据达到平衡时各物质的量来推出 $K_p^\ominus$，进而利用公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$ 以及 $\frac{d\ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$ 来求解 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $\Delta_r H_m^\ominus$。

【解题过程】 由题意可知：初始 $CO_2(g)$ 物质的量 $\frac{m}{M} = \frac{4.4\ g}{44\ g \cdot mol^{-1}} = 0.1\ mol$

初始 $H_2S(g)$ 物质的量为

$$n_0(H_2S) = \frac{pV}{RT} - n_0(CO_2) = \left(\frac{1\,000 \times 10^3 \times 2.5 \times 10^3}{8.314 \times 610} - 0.1\right)\ mol$$
$$= 0.39\ mol$$

(1) 设水蒸气的物质的量为 α

	$CO_2(g)$ +	$H_2S(g)$ $\rightleftharpoons$	$COS(g)$ +	$H_2O(g)$
初始	0.1	0.39	0	0
平衡	$0.1-\alpha$	$0.39-\alpha$	α	α

$T = 610$ K 时，$x_{H_2O} = 0.02 = \frac{\alpha}{0.49\ mol}$，$\alpha = 0.009\ 8\ mol$

$$K_p^\ominus(610\ K) = \frac{\alpha^2}{(0.1-\alpha)(0.39-\alpha)} = 2.8 \times 10^{-3}$$

(2)$\Delta_r G_m^\ominus(610\ K) = -RT\ln K_p^\ominus(610\ K)$

$= [-8.314 \times 610 \times \ln 2.8 \times 10^{-3}]\ J \cdot mol^{-1}$

$= 29.81\ kJ \cdot mol^{-1}$

(3)$T = 620$ K 时，$n_{总} = 0.49\ mol \times \frac{610\ K}{620\ K} = 0.482\ mol$

$x_{H_2O} = 0.03 = \frac{\alpha}{0.482\ mol}$，$\alpha = 0.014\ 5\ mol$

$$K_p^\ominus(620\ K) = \frac{(0.014\ 5\ mol)^2}{(0.1\ mol - 0.014\ 5\ mol) \times (0.382\ mol - 0.014\ 5\ mol)} = 6.69 \times 10^{-3}$$

$$\ln\frac{K_p^\ominus(620\ K)}{K_p^\ominus(610\ K)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{610\ K} - \frac{1}{620\ K}\right)$$

将以上计算所得数据代入可得：

$$\ln\frac{6.69\times10^{-3}}{2.8\times10^{-3}}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{8.314}\left(\frac{1}{610}-\frac{1}{620}\right)$$

$\Delta_r H_m^\ominus = 273.87\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(4) 因为 $\sum\nu_B=0$，所以 $K_x=K_p^\ominus(p/p^\ominus)^{-\sum\nu_B}=K_p^\ominus$，$K_p^\ominus$ 只与温度有关，所以 K_x 也只与温度有关，与压力无关。

所以，在 610 K 时，充入不参与反应的气体，无论压力加倍，还是体积加倍，平衡不移动，COS(g) 的产量都不变化。

25. 一个可能大规模制备氢气的方法是将 $CH_4(g)+H_2O(g)$ 的混合气通过灼热的催化剂床，若原料气组成的摩尔比为 $n_{H_2O}:n_{CH_4}=5:1$，温度为 873 K，压力为 100 kPa，并假设只发生如下两个反应：

$CH_4(g)+H_2O(g) = CO(g)+3H_2(g)\qquad \Delta_r G_m^\ominus(1)=4.435\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$CO(g)+H_2O(g) = CO_2(g)+H_2(g)\qquad \Delta_r G_m^\ominus(2)=-6.633\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

试计算达到平衡并除去 $H_2O(g)$ 后，平衡干气的组成，用摩尔分数表示。

【思路探索】 由公式 $\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_p^\ominus$ 推得 $K_p^\ominus$ 的值，再利用 $K_p^\ominus=\prod_B(p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 联立得出两个方程进行求解。

【解题过程】 根据题意，首先求出两个反应的 $K_p^\ominus$，有

$$\ln K_{p,1}^\ominus=-\frac{\Delta_r G_{m,1}^\ominus}{RT}=\frac{6.633\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times873\ \mathrm{K}}$$，解之得 $K_{p,1}^\ominus=0.54$

$$\ln K_{p,2}^\ominus=-\frac{\Delta_r G_{m,2}^\ominus}{RT}=\frac{6.633\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times873\ \mathrm{K}}$$，则 $K_{p,2}^\ominus=2.49$

设开始时 $n(H_2O)=5$ mol，$n(CH_4)=1$ mol，平衡时生成 CO_2 的物质的量为 y mol。如果第一个反应生成 CO 的物质的量为 x mol，则第二个反应又要消耗 CO 物质的量为 y mol，所以平衡时 CO 物质的量为 $(x-y)$ mol。平衡时各物质的量如下：

$$CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$$
$$1-x\qquad 5-x-y\qquad x-y\qquad 3x+y$$
$$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$
$$x-y\qquad 5-x-y\qquad y\qquad 3x+y$$

所以平衡时系统总的物质的量

$n_总=n(CH_4)+n(H_2O)+n(CO)+n(CO_2)+n(H_2)=(6+2x)$ mol

$K_x=K_p^\ominus(p/p^\ominus)^{-\sum\nu_B}$

因为系统总压为 100 kPa，所以 $K_x=K_p^\ominus$，则

$$\begin{cases}K_{p,1}^\ominus=\dfrac{\left(\dfrac{x-y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{3x+y}{6+2x}\right)^3}{\left(\dfrac{1-x}{6+2x}\right)\left(\dfrac{5-x-y}{6+2x}\right)}=0.54\\[2ex] K_{p,2}^\ominus=\dfrac{\left(\dfrac{y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{3x+y}{6+2x}\right)^3}{\left(\dfrac{x-y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{5-x-y}{6+2x}\right)}=2.49\end{cases}$$

解此方程组可得：

$x = 0.911\ \text{mol}, y = 0.653\ \text{mol}$

干燥气体的物质的量

$n'_{总} = [(1-x)+(x-y)+(3x+y)+y]\ \text{mol}$

$\quad = (1+3x+y)\ \text{mol} = 4.386\ \text{mol}$

所以各物质的物质的量为：

$n(CH_4) = (1-x)\ \text{mol} = 0.089\ \text{mol}, x(CH_4) = \dfrac{0.089\ \text{mol}}{4.386\ \text{mol}} = 0.020\ 3$

$n(CO) = (x-y)\ \text{mol} = 0.258\ \text{mol}, x(CO) = \dfrac{0.258\ \text{mol}}{4.386\ \text{mol}} = 0.058\ 8$

$n(CO_2) = y\ \text{mol} = 0.653\ \text{mol}, x(CO_2) = \dfrac{0.653\ \text{mol}}{4.386\ \text{mol}} = 0.148\ 9$

$n(H_2) = (3x+y)\ \text{mol} = 3.386\ \text{mol}, x(H_2) = \dfrac{3.386\ \text{mol}}{4.386\ \text{mol}} = 0.772$

26. 有如下两个反应在 323 K 时达成平衡：

(1)$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

(2)$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$

已知反应(1) 的解离压力为 4.0 kPa，反应(2) 的水气压力为 6.05 kPa。试计算由 $NaHCO_3(s)$、$Na_2CO_3(s)$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$ 和 $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$ 所组成的系统，在达到同时平衡时 $CO_2(g)$ 的分压。

【解题过程】 根据题意可知对于反应(1)

$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

则反应达到平衡时：$p = p(H_2O) + p(CO_2) = 4.0\ \text{kPa}$

所以 $p(H_2O) = p(CO_2) = 2.0\ \text{kPa}$

$K_{p,1} = p_{H_2O} \cdot p_{CO_2} = (2\ 000\ \text{Pa})^2 = 4 \times 10^6\ \text{Pa}^2$

对于反应(2)$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$

已知 $p(H_2O) = 6.05\ \text{kPa}$

$K_p(2) = [p(H_2O)]^2 = (6\ 050\ \text{Pa})^2 = 3.66 \times 10^7\ \text{Pa}^2$

同时平衡时，体系中水气的分压既要满足反应(1) 也要满足反应(2)，设水气的分压为 $p'(H_2O)$

CO_2 的分压为 $p'(CO_2)$，代入两个平衡常数表达式中，则

$K_p(1) = p'(H_2O)p'(CO_2) = 4 \times 10^6\ \text{Pa}^2$

$K_p(2) = [p'(H_2O)]^2 = 3.66 \times 10^7\ \text{Pa}^2$

解之得：$p'(H_2O) = 6.05\ \text{kPa}, p'(CO_2) = 0.661\ \text{kPa}$

在达到同时平衡时 $CO_2(g)$ 的分压为 0.661 kPa

27. 两种硫化汞晶体转换反应为 HgS(s，红) $\rightleftharpoons$ HgS(s，黑)，转换反应的标准 Gibbs 自由能的变化值与温度的关系为

$$\Delta_{trs}G_m^{\ominus} = (4\ 100 - 6.09\ T/K) \times 4.184\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 问在 373 K 时，哪一种硫化汞晶体较为稳定？

(2) 求该反应的转换温度。

【思路探索】 根据题意中给出的 $\Delta_{trs}G_m^{\ominus}$ 表达式反应进行的方向来判断 HgS 的稳

定性，再利用 $T_{trs}=\dfrac{\Delta_{trs}H_m^{\ominus}}{\Delta_r H_m^{\ominus}}$ 求解 T_{trs}。

【解题过程】(1) 根据题意可知为 $\Delta_{trs}G_m^{\ominus}=(4\ 100-6.09T/\mathrm{K})\times 4.184\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$ 则在 373 K 时，为

$$\Delta_{trs}G_m^{\ominus}=(4\ 100-6.07\ \mathrm{K^{-1}}\times 373\ \mathrm{K})\times 4.184\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$=7\ 650\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}>0$$

在 373 K 时，HgS(s,红) $\rightleftharpoons$ HgS(s,黑) 反应不可能自发地向右进行，故 HgS(s,红) 稳定。

(2) $\Delta_{trs}G_m^{\ominus}=0$ 的温度称为转换温度，

$$T_{转}=\left(\frac{4\ 100}{6.09}\right)\mathrm{K}=673.2\ \mathrm{K}$$

所以该反应的转换温度为 673.2 K。

28. (1) 由甲醇可以通过脱氢反应制备甲醛，$CH_3OH(g)$ ══ $HCHO(g)+H_2(g)$，试利用为 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})-T\Delta_r S_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})$ 一式，近似估算反应的转折温度，估算 973 K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(973\ \mathrm{K})$ 及 $K_p^{\ominus}(973\ \mathrm{K})$；

(2) 电解水是得到纯氢的重要来源之一，能否用水的热分解反应制备氢气？

$$H_2O(g) = H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

请估算反应的转折温度，所需数据请查阅附录。

【思路探索】 查表得各物质的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 和 $S_m^{\ominus}$，进而利用公式 $\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$，$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}$ 以及 $T_{trs}=\dfrac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{\Delta_r S_m^{\ominus}}$ 求解。

【解题过程】 查附录表得如下数据：

	$CH_3OH(g)$	$HCHO(g)$	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	−200.66	−108.57	0	−241.818	0
$\dfrac{S_m^{\ominus}}{\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$	239.81	218.77	130.674	188.825	205.138
$\dfrac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	−161.96	−102.53	0	−228.572	0

(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2)+\Delta_f H_m^{\ominus}(HCHO)-\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_3OH)$

$=(0-108.57+200.66)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=92.09\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=S_m^{\ominus}(H_2)+S_m^{\ominus}(HCHO)+S_m^{\ominus}(CH_3OH)$

$=(130.684+218.77-239.81)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=109.644\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\Delta_{trs}G_m^{\ominus}=0$ 的温度称为转换温度，

$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})-T\Delta_r S_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=0$

$$T_{转}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})}{\Delta_r S_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})}$$

$=(92\ 090/109.644)\ \mathrm{K}=839.90\ \mathrm{K}$

$\Delta_r G_m^\ominus(973\ K) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = -14\ 593.6\ J \cdot mol^{-1}$

$\ln K_p^\ominus(973\ K) = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(973\ K)}{RT}$

所以 $K_p^\ominus(973\ K) = \exp[-\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(973\ K)}{RT}] = \exp\left(\dfrac{14\ 593.6}{8.314 \times 973}\right) = 6.07$

(2) 对于反应：$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ K) = \Delta_f G_m^\ominus(H_2) + \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(O_2) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2O,g)$

将表中数据代入可得：

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ K) = [0 + 0 - (-228.572)]\ kJ \cdot mol^{-1} = 228.572\ kJ \cdot mol^{-1} > 0$

298 K 时，反应 $H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 不能向右进行。

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2) + \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(O_2) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O)$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = S_m^\ominus(H_2) + \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2) - S_m^\ominus(H_2O,g)$

$= (0 + 0 + 241.818)\ kJ \cdot mol^{-1} = 241.818\ kJ \cdot mol^{-1}$

$= 44.428\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$T_{转} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \dfrac{241.818 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{44.428\ J \cdot mol^{-1}} = 5\ 442.9\ K$

29. 反应 $2Ca(l) + ThO_2(s) \longrightarrow 2CaO(s) + TH(s)$，

$\Delta_r G_m^\ominus(1\ 373\ K) = -10.46\ kJ \cdot mol^{-1}$，

$\Delta_r G_m^\ominus(1\ 493\ K) = -8.37\ kJ \cdot mol^{-1}$。试估计 Ca(l) 还原 $ThO_2(s)$ 的最高温度。

【思路探索】 利用已知条件中，由 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 得到两个方程，联立解方程组，从而求得 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$，进而推出 $T_{转}$。

【解题过程】 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$

在温度为 1 373 K 时

$-10\ 460\ J \cdot mol^{-1} = \Delta_r H_m^\ominus(299\ K) - 1\ 373\ K \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$

在温度为 1 473 K 时

$-8\ 370\ J \cdot mol^{-1} = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - 1\ 473\ K \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$

联立方程解得。

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = -39.16\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = -20.9\ J \cdot mol^{-1}$

$T_{转} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)} = 1\ 874\ K$

所以，还原 $ThO_2(s)$ 的最高温度为 1 874 K

30. 试估计能否像炼铁那样，直接用碳来还原 $TiO_2(s)$；

$$TiO_2(s) + C(s) \longrightarrow Ti(s) + CO_2(g)$$

已知 $\Delta_f G_m^\ominus(CO_2,g) = -394.38\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G_m^\ominus(TiO_2,s) = -852.9\ kJ \cdot mol^{-1}$

【思路探索】 利用已知条件求得反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，根据其大小来判断反应的可行性。

【解题过程】 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2,g) - \Delta_f G_m^\ominus(TiO_2,s) = 458.5\ kJ \cdot mol^{-1} > 0$
所以 298 K 时,反应不能正向进行。
查附录表得温度为 298 K 时的数据如下:

	TiO_2	C	Ti	CO_2
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	-945	0	0	-393.51
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	50	6	31	214

所以对于此反应:

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = \Delta_f H_m^\ominus(Ti) + \Delta_f H_m^\ominus(CO_2) - \Delta_f H_m^\ominus(TiO_2) - \Delta_f H_m^\ominus(C)$
$= [0 + (-393.51) - (-945) - 0]\ kJ \cdot mol^{-1} = 551.49\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f S_m^\ominus(298\ K) = S_m^\ominus(Ti) + S_m^\ominus(CO_2) - S_m^\ominus(TiO_2) - S_m^\ominus(C)$
$= (31 + 214 - 50 - 6)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 189\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

求得此反应的转换温度:

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} = \frac{551.49\ kJ \cdot mol^{-1}}{189\ J \cdot mol^{-1}} = 2\ 918\ K$$

所以如果反应温度提高到 2 918 K 以上,反应可能进行。

31. $AgNO_3(s)$ 若分解为 $AgNO_3(s) = Ag(s) + NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$,设反应的焓变与温度无关,试估算其分解温度,所需数据从附录查阅。

【思路探索】 利用查表得到的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 数据,来计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$,进而由 $T_{trs} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$ 得到结果。

【解题过程】 根据附录表,得到进行计算所需的数据。

	$AgNO_3(s)$	$Ag(s)$	$NO_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	-124.39	0	33.18	0
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	140.92	42.55	240.06	205.138

对于此反应:$AgNO_3(s) = Ag(s) + NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = \Delta_f H_m^\ominus(Ag) + \Delta_f H_m^\ominus(NO_2) + \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(O_2) - \Delta_f H_m^\ominus(AgNO_3)$
$= [0 + 33.18 + 0 - (-124.39)]\ kJ \cdot mol^{-1}$
$= 157.57\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = S_m^\ominus(Ag) + S_m^\ominus(NO_2) + \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2) - S_m^\ominus(AgNO_3)$
$= (42.55 + 240.06 + 0.5 \times 205.138 - 140.92)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$= 244.259\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)} = 645\ K$$

复习题参考答案

1. 请判断下列说法是否正确，为什么？

(1) 某一反应的平衡常数是一个不变的常数；

答：(1) 不正确，化学反应的平衡常数，$K_f^\ominus = K_p \cdot (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$，$K_f^\ominus$ 只与温度有关，但 K_γ 与 T，p 都有关，故 K_p 与温度、压力有关，当压力不大时，$K_p = 1$，K_p 可以看成是只与温度有关，除此之外，化学反应平衡常数与化学反应计量方程的写法也有关系，甚至标准态的选取对其也有影响。

(2) $\Delta_r G_m^\ominus$ 是平衡状态时 Gibbs 自由能的变化值，因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$；

答：不正确，在反应平衡状态下，$\Delta_r G_m = 0$ 而 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln K_p^\ominus$，所以在平衡时，$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$。

(3) 反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，因为反应前后气体分子数相等，所以无论压力如何变化，对平衡均无影响；

答：不正确，压力变大时，存在着反应物或产物由气相变为液相的问题。

(4) 在一定的温度和压力下，某反应的 $\Delta_r G_m > 0$，所以要寻找合适的催化剂，使反应得以进行；

答：不正确，合适的催化剂能改为反应的活化能，改变反应速度，但不能改变反应的方向，$\Delta_r G_m > 0$ 反应不能进行。

(5) 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$，所以该反应一定能正向进行；

答：不正确，$\Delta_r G_m < 0$，热力学判断反应能发生，但其反应速度可能很慢，甚至根本不反应，还需加入引发条件或者使用催化剂，才能使反应正向进行，例如 $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ 的反应。

(6) 平衡常数值改变了，平衡一定会移动；反之，平衡移动了，平衡常数值也一定改变。

答：不正确，平衡常数改变了，平衡不一定会移动，平衡时 $K_p = Q_p$

K_p 的改变与温度有关，Q_p 也可以相应随温度改变。在一定 T，p 下，反应平衡移动，平衡常数则不会改变。也可以从，$K_p^\ominus = K_x(p/p^\ominus)\sum_B \nu_B$ 看出，K_x 变化，反应才移动。$K_p^\ominus$ 变化，p 变化，K_x 可能不变。

2. 化学反应的 $\Delta_r G_m$ 的下标“m”的含义是什么？若用下列两个化学计量方程来表示合成氨的反应，问两者的 $\Delta_r G_m^\ominus$，$K_p^\ominus$ 之间的关系如何？

(1) $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\quad \Delta_r G_{m,1}^\ominus, K_{p,1}^\ominus$

(2) $\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ $\quad \Delta_r G_{m,2}^\ominus, K_{p,1}^\ominus$

答：无限大的反应体系中，m 表示反应进度变化 $\Delta\zeta = 1$

$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 2(\Delta_r G_{m,2}^\ominus)$

$K_{p,1}^\ominus = (K_{p,2}^\ominus)^2$。

3. 若选取不同的标准态，则 $\mu^{\ominus}(T)$ 不同，所以的反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 也会不同，那么用化学反应等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_p$ 计算出来的 $\Delta_r G_m$ 值是否也会改变，为什么？

答：$\Delta_r G_m^{\ominus}$，由于标准态选取不同而不同，但 $\Delta_r G_m$ 不会因为标准态选取的不同而改变，$\Delta_r G_m$ 表示反应体系在某一时刻的势函数，$\Delta_r G_m = (\partial G/\partial \zeta)_{T,p} \cdot \zeta = 1$ 不能理解为体系由 t_1 时刻的 G_1 变化为 t_2 时刻的 G_2。

4. 根据公式 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$，能否认为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是处在平衡态时的 Gibbs 自由能的变化值，为什么？

答：不能认为 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是处在平衡态时，Gibbs 自由能的变化值。

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln K_p^{\ominus}$，在反应平衡状态下，$\Delta_r G_m = 0$ 平衡时，$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$。

5. 合成氨反应 $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 达到平衡后，在保持温度和压力不变的情况下，加入水气作为惰性气体，设气体近似作为理想气体处理，问：氨的含量会不会发生变化？$K_p^{\ominus}$ 值会不会改变，为什么？

答：合成氨，保持 T, p 不变，以水为惰性气体（理想气体）时，K_p 为定值，只与温度有关，加入惰性气体相当于减少反应物与产物的浓度，平衡向减少这一趋势的方向移动，向左移动，故 x_{NH_3} 会减少，也可以根据 $K_p^{\ominus} = K_x \cdot (p/p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B}$，加入惰性气体相当于减少反应平衡的总压力，对此反应，$\sum_B \nu_B < 0$，$p\downarrow$，则 K_x 减少，因为 $K_x = x_{NH_3}^2/x_{H_2}^3 \cdot x_{N_2}$ 所以 x_{NH_3} 减少。

6. 反应 $MgO(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons MgCl_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 达平衡后，保持温度不变，增加总压，$K_p^{\ominus}$ 和 K_x，分别有何变化，设气体为理想气体。

答：$K_p^{\ominus}$ 与温度有关，T 不变，$K_p^{\ominus}$ 不变。$K_p^{\ominus} = K_x(p/p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B}$

$\sum_B \nu_B = \frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2} < 0$，$p\uparrow$，$K_x\uparrow$，反应右移。

7. 工业上制水煤气反应为 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$，反应的标准摩尔焓变为 133.5 kJ·mol^{-1}，设反应在 673 K 时达成平衡。试讨论如下各种因素对平衡的影响。

(1) 增加 C(s) 的含量；

(2) 提高反应温度；

(3) 增加系统的总压力；

(4) 增加 $H_2O(g)$ 的分压；

(5) 增加 $N_2(g)$ 的分压。

答：(1) 增加 C(s) 的含量，纯固体的活度为 1，不影响平衡。

(2) $\Delta_r H_m^{\ominus} > 0$，吸热，增加温度，反应右移。

(3) 增加系统压力，反应左移。

(4) 增大水的分压，反应右移。

(5) 增加 H_2 分压，反应左移。

8. $PCl_5(g)$ 的分解反应为 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$，在一定的温度和压力下，

反应达到平衡，试讨论如下各种因素 $PCl_5(g)$ 解离度的影响。

(1) 降低气体的总压；

(2) 通入 $N_2(g)$ 保持压力不变，使体积增加一倍；

(3) 通入 $N_2(g)$，保持体积不变，使压力增加一倍；

(4) 通入 $Cl_2(g)$，保持体积不变，使压力增加一倍。

答：(1) 降低气体总压，K_x ↑，反应向右移动，$PCl_5(g)$ 解离度增大。

(2) 通入 N_2、压力不变，相当于减少平衡系统的压力，K_x 增大，反应右移，解离度增大。

(3) 保持体积不变，压力增大1倍，分压不变，离解度不变，K_x 减小到原来的一半，Π_{x_B} 亦减小到原来的一半，平衡不移动。

(4) 保持体积不变，增加 Cl_2，反应左移，压力加倍，解离度减小。

9. 设某分解反应为 $A(s) \rightleftharpoons B(g) + 2C(g)$，若其平衡常数和解离压力分别为 $K_p^\ominus$，p，写出平衡常数与解离压力的关系式。

答：$A(s) \rightleftharpoons B(g) + 2C(g)$

开始 0 0

平衡 $\frac{1}{3}p$ $\frac{2}{3}p$ 总压力 p

$$K_p^\ominus = (\frac{1}{3}p/p^\ominus)(2/3p/p^\ominus)^2 = \frac{4}{27}(p/p^\ominus)^3$$

10. 气相反应 $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(l)$，已知其标准摩尔 Gibbs 生成自由能与温度的关系式为 $\Delta_r G_m^\ominus = (-90.625 + 0.221T/K)\ kJ \cdot mol^{-1}$，若要使平衡常数 $K_p^\ominus > 1$，则温度应控制在多少为宜？

答：$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$

$K_p^\ominus = e^{-\Delta_r G_m^\ominus/RT} > 1$

则 $-\Delta_r G_m^\ominus/RT > 0$

$\frac{9.0625}{T} - 0.221 > 0$

$T < 410.07\ K$

第 7 章　统计热力学基础

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 统计热力学
  - Boltzmann 最概然分布公式
    - 定位系统
    - 非定位系统
    - 两个能级上的粒子数之比
  - 配分函数
    - 配分函数与热力学函数的关系
    - 配分函数的分离 — 平动配分函数
    - 转动配分函数
    - 振动配分函数
    - 电子配分函数
    - 原子核配分函数
  - 用配分函数计算 $\Delta G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$

【本章内容小结】

1. 定位系统与非定位系统

定位系统又称为定域子系统，这种系统中的粒子彼此可以分辨。

非定位系统又称为离域子系统，基本粒子之间不可区分。

2. 独立粒子系统和非独立粒子系统

独立粒子系统粒子之间的相互作用非常微弱，因此可以忽略不计，所以独立粒子系统严格讲应称为近独立粒子系统。

非独立粒子系统又称为相依粒子系统，系统中粒子之间的相互作用不能忽略，系统的总能量除了包括各个粒子的能量之和外，还包括粒子之间的相互作用的位能。

3. 热力学概率

系统在一定的宏观状态下，可能出现的微观态的总数，通常用 Ω 表示

$S = k\ln\Omega$

4. **等概率假定**

对于 U、V 和 N 确定的某一宏观系统，任何一个可能出现的微观状态，都有相同的数学概率，所以这个假定又称为等概率原理。

5. **一种分布状态的微观数**

(1) 定位系统的微态数

$$t = \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

(2) 非定位系统微态数

$$t = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

6. Boltzmann **最概然分布公式**

(1) 定位系统

$$N_i^* = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

(2) 非定位系统

$$N_i^*(\text{非定位}) = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

7. **简并度**

量子力学中把能级可能有的微观状态数称为该能级的简并度，用符号 g_i 表示。简并度亦称为退化度或统计权重。

8. Boltzmann **公式的其他形式（在 i，j 两个能级上粒子数之比）**

$$\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}\right)$$

9. **配分函数** q

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

这里 $e^{-\varepsilon_i/kT}$ 为 Boltzmann 因子

10. **分子配分函数的分离**

$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$

11. **分子配分函数表达式**

(1) 平动：

① 一维 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} L$

② 二维 $q_t = \frac{2\pi mkT}{h^2} A$

③ 三维 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

(2) 转动：

① 线型 $q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}(\Theta_r\text{ 为转动特征温度})$$

② 非线型 $$q_r = \frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_x I_y I_z)^{1/2}$$

(3) 振动：

① 双原子分子 $$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}(\Theta_v\text{ 为振动特征温度})$$

② 线形多原子分子 $$q_v = \prod_{i=1}^{3n-5}\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{-e^{-h\nu_i/kT}}$$

③ 非线形多原子分子 $$q_v = \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}$$

(4) 电子运动：

$$q_e = (2j+1)e^{-\varepsilon_{e,0}/kT}$$

(5) 原子核运动：

$$q_n = (2S_n+1)e^{-\varepsilon_{e,0}/kT}$$

12. 非定位系统配分函数与热力学函数的关系

(1) Helmholz 自由能 A

$$A_{\text{非定位}} = -kT\ln\frac{\left(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}\right)^N}{N!} = -kT\ln\frac{q^N}{N!}$$

(2) 熵 S

$$S_{\text{非定位}} = k\ln\frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\text{ 或 }S_{\text{非定位}} = k\ln\frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$$

(3) 热力学能 U

$$U = A + TS = -kT\ln\frac{q^N}{N!} + kT\ln\frac{q^N}{N!} + NkT^2\left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} = NkT^2\left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N}$$

(4) Gibbs 自由能 G

$$G_{\text{非定位}} = -kT\ln\frac{q^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

(5) 焓 H

$$H_{\text{非定位}} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

(6) 定容热容 C_V

$$C_{V,\text{非定位}} = \frac{\partial}{\partial T}\left[NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right]_V$$

13. 定位系统配分函数与热力学函数的关系

(1) Gibbs 自由能 G

$$G_{\text{定位}} = A + pV = A - V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = -kT\ln q^N + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

(2) 焓 H

$$H_{\text{定位}} = G + TS = U + pV = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

(3) 定容热容 C_V

$$G_{V,\text{定位}} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right]_V$$

14. **能级能量公式**

平动 $$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

转动 $$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

振动 $$\varepsilon_v = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

15. **粒子的能量零点**

当转动和振动量子数都等于零时($J=0,\upsilon=0$)的能级定为能量坐标原点，这时粒子的能量等于零。

16. **最低级级能量选择对配分函数的影响**

$$q' = q\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

17. **从自由能函数计算平衡常数**

(1) 自由能函数

$$\frac{G(T)-U_0}{T} \text{ 和 } \frac{G(T)-H_0}{T}$$

(2) 求平衡常数的公式

$$-R\ln K^\ominus = \sum_B \nu_B\left\{\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right\}_B + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T}$$

经典例题解析

例1 温度为 T 的某理想气体，分子质量为 m。按下列情况分别写出分子的平动配分函数的计算式：(1)1 cm^3 气体；(2)101.325 kPa 下 1 mol 气体；(3) 压力为 p、分子数为 N 的气体。

【思路探索】 根据平动配分函数的计算式 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\cdot V$，结合理想气体的状态方程 $pV = nkT$ 以及 $pV = NkT$，根据题意所给条件进行变换，代入数据进行求解。

【解题过程】 (1) 由题意可知 $V = 1\ cm^3 = 10^{-6}\ m^3$，则 1 cm^3 气体分子的平动配分函数的计算式为：

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi k}{h^2}\right)^{3/2} V\cdot m^{3/2}\cdot T^{3/2}$$

$$=\left\{\frac{2\pi\times 1.38066\times 10^{-23}}{(6.626\times 10^{-34})^2}\right\}^{3/2}\times 10^{-6}m^{3/2}T^{3/2}$$

$$=[2.778\times 10^{60}](m/\text{kg})^{3/2}(T/\text{K})^{3/2}$$

(2) 根据理想气体的状态方程，可知

$$V=\frac{nRT}{p}=\frac{8.314T}{101325\ \text{Pa}}$$

将 V 的表达式代入平动配分函数的计算式可得

$$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=\left(\frac{2\pi k}{h^2}\right)^{3/2}\frac{8.314T}{101325\ \text{Pa}}m^{3/2}T^{3/2}$$

$$=[2.279\times 10^{62}](m/\text{kg})^{3/2}(T/\text{K})^{5/2}\text{Pa}^{-1}$$

(3) 根据理想气体的状态方程 $V=\dfrac{NkT}{p}$

$$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=\left(\frac{2\pi k}{h^2}\right)^{3/2}\frac{kNm^{3/2}T^{5/2}}{p}=\left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^{3/2}\frac{k^{1/2}Nm^{3/2}T^{5/2}}{p}$$

$$=3.8347\times 10^{43}N(m/\text{kg})^{3/2}(T/\text{K})^{5/2}/(p/\text{Pa})$$

例 2 证明定域独立子系统的玻耳兹曼分布的微观状态数 Ω 与粒子配分函数 q 的关系式为 $\Omega=q^N e^{U/kT}$ 式中 $q=\sum\limits_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$，$U=\sum\limits_i n_i\varepsilon_i$，$N=\sum\limits_i n_i$。

【思路探索】 将玻耳兹曼最概然分布公式代入最概然配分方式的展开式，化简即可得。

证明：能级有简并度的定域子系统所有可能的配分方式为

$$\Omega(U,V,N)=N!\sum_i\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

采用最概然分配，令 $\ln\Omega\approx\ln t_m=\ln N!\sum\limits_i\dfrac{g_iN_i^*}{N_i^*!}$

用 stirling 公式展开 $\ln N!=N\ln N-N$，上式为

$$\ln\Omega=N\ln N-N+\sum N_i^*\ln g_i-\sum N_i^*\ln N_i^*+\sum N_i^*$$

$$=N\ln N+\sum N_i^*\ln g_i-\sum N_i^*\ln N_i^* \qquad (1)$$

依据玻耳兹曼最概然分布公式

$$N_i^*=N\frac{g_ie^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum\limits_i g_ie^{-\varepsilon_i/kT}}=N\frac{g_ie^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

$$\ln N_i^*=\ln N-\ln q+\ln q_i-\frac{\varepsilon_i}{kT} \qquad (2)$$

将式(2) 代入求(1) 可得

$$\ln\Omega=N\ln N+\sum N_i^*\ln g_i-\sum N_i^*\ln N+\sum N_i^*\ln q-\sum N_i^*\ln g_i+\frac{\sum N_i^*\varepsilon_i}{kT}$$

$$=\sum N_i^*\ln q+\frac{\sum N_i^*\varepsilon_i}{kT}=\ln q^N+\frac{U}{kT}=\ln q^Ne^{U/kT}$$

所以 $\Omega=q^Ne^{U/kT}$

例 3 N_2 与CO的相对分子质量非常相近，转动惯量的差别也极小，在25 ℃时振动与电子转动均处于基态。但是 N_2 的标准摩尔熵为 $191.6\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$，而CO的为 $197.6\ \mathrm{J \cdot mol \cdot k^{-1}}$，讨试分析其原因。

【思路探索】 N_2 与CO皆为双原子分子，二者的分子量相同，且在同一温度下，二者的平均熵相同，二者的振动熵均可忽略不计。但二者的对称数不同，所以两者标准摩尔熵不同是由转动中对称数的不同引起的。

【解题过程】

$$S_{m,t}^{\ominus} = R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) + \frac{5}{2}\ln(T/\mathrm{K}) - \ln(p/\mathrm{Pa}) + 20.723\right\}$$

$$= R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) + \frac{5}{2}\times\ln 298.15 - \ln 10^5 + 20.723\right\}$$

因为 N_2 和CO相对分子质量非常相近，则 $S_{m,t}^{\ominus}(N_2) = S_{m,t}^{\ominus}(CO)$，$\Theta_r = \dfrac{h^2}{8\pi Ik}$

因为 N_2 与CO的转动惯量的差别极小，

则 $\Theta_r(N_2) = \Theta_r(CO)$，$S_{m,r}^{\ominus} = R\ln(T/\Theta_r\sigma) + R$

对于 N_2 分子，为同核双原子分子，$\sigma = 2$，$S_{m,r}^{\ominus}(N_2) = R\ln\dfrac{1}{2} + R\ln(T/\Theta_r) + R$

对于CO分子，为异核双原子分子，$\sigma = 1$，$S_{m,r}^{\ominus}(CO) = R\ln(T/\Theta_r) + R$

而 N_2、CO，25℃时振动与电子运动均处于基态，则

$S_m^{\ominus} = S_{m,r}^{\ominus} + S_{m,t}^{\ominus}$

$S_m^{\ominus}(N_2) = S_{m,r}^{\ominus}(N_2) + S_{m,t}^{\ominus}(N_2)$

$S_m^{\ominus}(CO) = S_{m,r}^{\ominus}(CO) + S_{m,t}^{\ominus}(CO)$

$S_{m,t}^{\ominus}(N_2) = S_{m,t}^{\ominus}(CO)$

而 $S_{m,V}^{\ominus}(N_2) = R\ln\dfrac{1}{2} + R\ln(T\Theta_r) + R < S_{m,r}^{\ominus}(CO) = R\ln(T/\Theta_r) + R$，

所以 $S_m^{\ominus}(N_2) = 191.6\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}} < S_m^{\ominus}(CO) = 197.6\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}}$

例 4 应用下表，计算298.15 K时，以下反应的 $K^{\ominus}$：

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

	$M/(10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}})$	Θ_r/K	Θ_v/K	$D_0/10^{-19}\ \mathrm{J}$
$H_2(g)$	2.016	87.5	5986	7.171
$I_2(g)$	253.81	0.0538	306.8	2.470
$HI(g)$	127.91	9.43	3209	4.896

【思路探索】 应用 $K^{\ominus} = \left\{\prod_B q_{(B,m)}^{\ominus\ \nu_B} L^{-\nu_B}\right\}\exp\left(-\dfrac{\Delta_r\varepsilon_0}{kT}\right)$ 进行求解，式中 $q_{(B,m)}^{\ominus}$ 为物质在 $p = p^{\ominus}$ 时的摩尔配分函数，L 为阿佛加德罗常数。

【解题过程】 各物质 B：

$q_{(B,m)}^{\ominus} = q_{(B,t)}^{\ominus} q_{(B,r)} q_{(B,v)}^{\ominus}$

$$q^{\ominus}_{(B,t)} = \left[\frac{2\pi M_B kT}{Lh^2}\right]^{\frac{3}{2}} RT/p^{\ominus} = 1.5627\times 10^{22}(M_B)^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}$$

因为本题中$\sum_B \nu_B = 0$,所以$\prod_B q^{\ominus}_{(B,t)} = \prod_B (M_B^{\nu_B})^{\frac{3}{2}} = 180.81$

对 H_2,I_2,HI 气体:其 $q_{(B,r)}$ 分别为

$q_{(H_2,r)} = 1.704$(若作特殊处理 $q_{(H_2,r)}) = 1.881$)

$q_{(I_2,r)} = 2770.9$,$q_{(HI,r)} = 31.62$

所以转动因子$\prod_B q^{\nu_B}_{(B,r)} = 0.2117$(若对 H_2 取值1.881,则该项为0.19对 H_2 及 HI:

因 Θ_v 已足够大,$q^{\ominus}_v \approx 1.000$)

对 I_2:$q^{\ominus}_v = \{1-\exp(-306.8/298.15)\}^{-1} = 1.556$

所以$\prod_B q^{\ominus\nu_B}_{(B,v)} = 1.000^2/(1.000\times 1.556) = 0.6426$

因为$\sum_B \nu_B = 0$,所以 L 因子消失

$$\Delta_r\varepsilon_0 = -\sum_B \nu_B D_0(B) = -(2\times 4.896 - 7.171 - 2.470)\times 10^{-19}$$

$$= -1.51\times 10^{-20}\ \text{J}$$

所以 e 因子为 $\exp\left(-\frac{\Delta_r\varepsilon_0}{kT}\right) = 39.251$

所以 $K^{\ominus} = \left\{\prod_B q^{\ominus\nu_B}_{(B,t)}\right\}\left\{\prod_B q^{\nu_B}_{(B,r)}\right\}\left\{\prod_B q^{\ominus\nu_B}_{(B,v)}\right\}L - \sum \nu_B \exp(-\Delta_r\varepsilon_0/kT)$

$= 180.81\times 0.2117\times 0.6426\times 39.251$

$= 9.65\times 10^2$(当 $q_{(H_2,r)}$)取 1.881 时,$K^{\ominus} = 8.75\times 10^2$)

例 5 CO 的转动惯量 $I = 1.45\times 10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$,振动特征温度 $\Theta_v = 3084$ K,试求:25 ℃ 时 CO 的标准摩尔熵 $S^{\ominus}_m(298.15\ \text{K})$

【思路探索】 $S_m = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,v}$

$$S_{m,t} = R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}) + \frac{5}{2}\ln(T/\text{K}) - \ln(p/\text{Pa}) + 20.723\right\}$$

$$S_{m,r} = R\ln(T/\Theta_r\sigma) + R$$

$$S_{m,v} = R\ln(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1} + R\Theta_v T^{-1}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-1}$$

【解题过程】 CO 的摩尔质量为 $28.0104\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$S^{\ominus}_{m,t}(298.15\ \text{K}) = R\left\{\frac{3}{2}\ln(28.0104\times 10^{-3}) + \frac{5}{2}\ln 298.15 - \ln 10^5 + 20.723\right\}$$

$$= 150.42\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Theta_v = \frac{h^2}{2Ik} = \frac{(6.626\times 10^{-34})^2}{2\times 1.45\times 10^{-4}\times 1.381\times 10^{-23}} = 2.7776$$

$$S^{\ominus}_{m,r} = R\ln\left(\frac{T}{\Theta_r\sigma}\right) + R$$

$$= \left(8.314\times\ln\frac{298.15}{2.7776\times 1} + 8.314\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 47.19\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\frac{\Theta_v}{T}=\frac{3084}{298.15}=10.3438$$

$$S_{m,v}^{\ominus}=R\ln(1-e^{-\Theta_v/T})^{-1}+R\Theta_v T^{-1}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-1}$$
$$=R\times\ln(1-e^{-10.343})^{-1}+R\times10.3438\times(e^{10.3438}-1)^{-1}$$
$$=3.036\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_m^{\ominus}=S_{m,t}^{\ominus}+S_{m,r}^{\ominus}+S_{m,v}^{\ominus}$$
$$=(150.42+47.19+3.036\times10^{-3})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$=197.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

例 6 证明对双原子分子，在 $p=101.25$ kPa 时

$$S_{t,m}=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-1.165\right]$$

$$S_{r,m}=R\left(\ln\frac{IT}{\sigma}+105.54\right)$$

$$S_{v,m}=R\left[\frac{x}{e^{x}-1}-\ln(1-e^{x})\right]（式中\ x=\frac{h\nu}{kT}）$$

$$S_{e,m}=R\ln g_{e,0}$$

【思路探索】 分别将平动配分函数 q_t，转动配分函数 q_r，振动配分函数 q_v 以及电子配分函数 q_e 的计算式代入热力学函数熵的计算式 $S_m=Nk_1\ln^{q}+NkT\frac{\partial\ln^{q}}{\partial T}$ 进行变形即可得证。

【证明过程】 平动配分函数 $q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$

$$S_{t,m}=\ln\frac{q_t^N}{N!}+NkT\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}=Nk\ln q_t-k\ln N!+NkT\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$=Nk\ln q_t-k(N\ln N-N)+NkT\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$=R\ln\frac{q_t}{L}+R+RT\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$=R\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3}V\right]+R+\frac{3}{2}R$$
$$=R\left\{\ln\left[\frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{L^{5/2}h^3}\cdot\frac{RT}{p}\right]+\frac{5}{2}\right\}$$

将 $L=6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$，$k=1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$，$R=8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$p=101.25$ kPa 代入上式得

$$S_{t,m}=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-1.165\right]$$

当 $p=100$ kPa 时，$S_{t,m}=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-1.154\right]$

转动配分函数 $$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

$$S_{r,m}=Lk\ln q_r+LkT\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}=R\ln\left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)+R$$

$$= R\left[\ln\frac{IT}{\sigma}+\ln\left(\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right)+1\right]=R\left(\ln\frac{IT}{\sigma}+105.54\right)$$

振动配分函数 $$q_v=\frac{1}{1-\exp[-h\nu/(kT)]}=\frac{1}{1-e^{-x}}$$

$$S_{v,m}=Lk\ln q_v+LkT\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}=-R\ln(1-e^{-x})-RT\left[\frac{\partial\ln(1-e^{-x})}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$=-R\ln(1-e^{-x})+R\frac{x}{e^x-1}=R\left[\frac{x}{e^x-1}-\ln(1-e^{-x})\right]$$

电子配分函数 $$q_e=g_{e,0}\exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$S_{e,m}=Lk\ln q_e+LkT\left(\frac{\partial\ln q_e}{\partial T}\right)_{V,N}=R\ln\left[g_{e,0}\exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{kT}\right)\right]+RT\frac{\varepsilon_0}{kT^2}$$

$$=R\ln g_{e,0}-R\frac{\varepsilon_0}{kT}+R\frac{\varepsilon_0}{kT}=R\ln g_{e,0}$$

例 7 HCN气体的转动光谱在远红外区，其中一部分如下：2.96 cm^{-1}，5.92 cm^{-1}，8.87 cm^{-1}，11.83 cm^{-1}。试求：

(1)300 K 时该分子的转动配分函数。

(2) 转动运动对摩尔定容热容的贡献是多少？

【思路探索】 根据转动能级的能量公式 $\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 以及转动光谱跃迁的条件 $J=\pm1$，跃迁时吸收光的波数求得转动惯量 I 的表达式，然后再求出 $\Delta\sigma$，再代入转动配分函数公式 $q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$，对于转动运动对摩尔热容的贡献的求解先求出 $U_m=RT^2\left[\frac{\partial\ln\left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)}{\partial T}\right]_{V,N}$，然后根据 $C_{r,m}=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$ 进行求解。

【解题过程】 (1) 转动配分函数公式为

$$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \tag{1}$$

HCN 的 $\sigma=1$，公式中 π,k,h 和温度 T 均已知。关键在于如何利用已知条件获得转动惯量 I。

转动能级的能量公式为

$$\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

转动光谱跃迁条件为 $\Delta J=\pm1$，跃迁时吸收光的波数为

$$\sigma=\frac{\Delta\varepsilon_r}{hc}=\frac{\varepsilon_r(J+1)-\varepsilon_r(J)}{hc}$$

$$=\frac{1}{hc}[(J+1)(J+2)-J(J+1)]\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$=2(J+1)\frac{h}{8\pi^2 Ic}=2(J+1)B$$

$$\left(B=\frac{h}{8\pi^2 Ic}\ \text{称为转动常数，它表征了分子的特性}\right)$$

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = 2B\{[(J+1)+1]-(J-1)\} = 2B = \frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

$$I = \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\sigma} \tag{2}$$

根据题意条件，$\Delta\sigma$ 取平均值：

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3}(\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3)$$

$$= \frac{1}{3}[(5.92-2.96)+(8.87-5.92)+(11.83-8.87)]\text{cm}^{-1}$$

$$= 2.96\ \text{cm}^{-1}$$

$$= 296\ \text{m}^{-1}$$

将(2) 式代入(1) 式得

$$q_r = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \times \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\sigma} = \frac{2kT}{hc\Delta\sigma}$$

$$= \frac{2\times 1.38\times 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}}{6.626\times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}\times 3\times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\times 296\ \text{m}}$$

$$= 140.7$$

(2) 配分函数为 q 时，对热力学能的贡献为

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

对于 1 mol 物质，$N = L$，$Nk = R$。转动配分函数 $q_r = 8\pi^2 IkT/\sigma h^2$，代入上式后，得

$$U_m = RT^2\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)}{\partial T}\right]_{V,N} = RT^2\frac{1}{T} = RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = R$$

历年考研真题评析

例 1 **(中科院，2007 年)** 已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86$ K，振动特征温度 $\Theta_v = 3340$ K，试求在 298.15 K 及 $p^\ominus$ 时 N_2 的标准摩尔平动熵、转动熵、振动熵及摩尔总熵。

【思路探索】 将题意所给条件分别代入 N_2 的 $S^\ominus_{t,m}$，$S^\ominus_{r,m}$ 以及 $S^\ominus_{v,m}$ 的计算公式，对于摩尔总熵直接将前三者进行加和。

【解题过程】 对于 N_2 分子 $M_r = 28$ $\sigma = 2$，$p = p^\ominus = 101325$ Pa

代入各种熵的计算公式

$$S^\ominus_{t,m}(298.15\ \text{K}) = R[(3/2)\ln M_r + (5/2)\ln T - \ln(p/p^\ominus) - 1.164]$$

$$= \left[8.314\times\left(\frac{3}{2}\times\ln 28 + \frac{5}{2}\times\ln 298.15 - 0 - 1.164\right)\right]\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 150.30\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$S^{\ominus}_{r,m}(298.15\ \text{K}) = R\ln(T/\sigma\Theta_r) + R$

$= \left[8.314\times\ln\left(\frac{298.15}{2\times 2.86}+8.314\right)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 41.18\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$S^{\ominus}_{v,m}(298.15\ \text{K}) = -R\ln[1-\exp(-\Theta_v/T)] + R(\Theta_v/T)[\exp(\Theta_v/T)-1]$

$= \{-8.314\times\ln[1-\exp(-3340/298.15)]+$

$8.314(3340/298.15)[\exp(3340/298.15)^{-1}]\}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 0.0014\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$S^{\ominus}_{m}(298.15\ \text{K}) = S^{\ominus}_{t,m} + S^{\ominus}_{r,m} + S^{\ominus}_{v,m}$

$= (150.30 + 41.18 + 0.0014)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 191.48\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

例 2 **(大连理工大学,2003 年)推导题**

(1) 填空

理想气体系统为________的________系统，该系统正则配分函数与粒子的配分函数的关系是________________，系统的热力学能与粒子的配分函数之间的关系是________________。

(2) 由系统的热力学能与粒子的配分函数之间的关系推导：单原子理想气体的 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$。

【解题过程】 (1) 非定域，独粒子，$Z=\frac{q^N}{N!}$，$U=KT^2\left(\frac{\partial\ln(q^N/N!)}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_V$

(2) $q=q_t q_r q_v$

对单原子理想气体只有平动，而无转动、振动

$q=q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V$，代入 $U=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_V$ 得 $U_m=\frac{3}{2}RT$

$C_{V,m}=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R$

例 3 **(华南理工大学,2001 年)** HI 的摩尔质量 $M=127.9\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，振动特征温度 $\Theta_v=3200\ \text{K}$，转动特征温度 $\Theta_r=9.0\ \text{K}$。已知 $k=1.381\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$h=6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$，$L=6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$。

(1) 计算温度 298.15 K，100 kPa 时 HI 的平动、转动、振动配分函数 q_t、q_r、q_v^0。

(2) 根据转动各能级的分布数，解释能级越高粒子分布数越小不一定正确。

【思路探索】 (1) 根据题意所给数据代入 HI 的平动、转动、振动配分函数直接进行求解。(2) 根据转动能级分布公式进行变形来解释。

【解题过程】 (1) 根据理想气体状态方程，

$V=nRT/p=(1\times8.314\times298.15/100000)\text{m}^3=0.02479\ \text{m}^3$

$q_t(\text{HI})=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$

$=\frac{[2\times3.142\times(127.9\times10^{-3}\ \text{kg}/6.022\times10^{23})\times1.381\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298.15\ \text{K}]^{3/2}}{(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^3}$

$\times 0.02479\ \mathrm{m^3}$

$= 3.471 \times 10^{31}$

$q_r = T/\Theta_r\sigma = 298.15\ \mathrm{K}/(9.0\ \mathrm{K} \times 1) = 33.13$

$$q_v^0(\mathrm{HI}) = \frac{1}{1-\exp(-\Theta_v/T)} = \frac{1}{1-\exp(-3200\ \mathrm{K}/298.15\ \mathrm{K})} = 1.000$$

(2) 根据玻尔兹曼分布，转动能级分布

$$n_J/N = g_J \exp(-J(J+1)\Theta_r/T)/q_r = (2J+1)\exp(-J(J+1)\Theta_r/T)/q_r$$
$$= g_J f_J$$

由 $g_J = (2J+1)$ 和 f_J 决定，随着 J 增大，g_J 增大，f_J 减少，因此有可能出现一个极大值，即能级越高粒子分布数越小不一定正确。

本章教材习题全解

1. 设有一个由三个定位的单维简谐振子组成的系统，这三个振子分别在各自的位置上振动，系统的总能量为$\frac{11}{2}h\nu$。试求系统的全部可能的微观状态数。

【思路探索】 列出满足$\sum_i N_i = 3, \sum_i N_i E_i = \frac{11}{2}h\nu$两条件的粒子在各能级的分布，再根据$t = \frac{N_i}{\prod_i N_i!}$计算出各分布的微观状态数。

【解题过程】 振子的能量为$\varepsilon = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\upsilon \quad (\upsilon = 1,2,3,\cdots)$

设系统中三个单维简谐振子按下列能量方式分配至各能级：

能级能量	$\frac{1}{2}h\nu$	$\frac{3}{2}h\nu$	$\frac{5}{2}h\nu$	$\frac{7}{2}h\nu$	$\frac{9}{2}h\nu$	$\frac{11}{2}h\nu$
能级上的粒子数	N_0	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5

粒子在各能级的分布必须满足

$$\sum_i N_i = 3, \sum_i N_i \varepsilon_i = \frac{11}{2}h\nu$$

满足这些条件的三个单维简谐振子可能有以下四种分布方式。

(1)$n_1 = 0, n_2 = 2, n_3 = 2$

$$\varepsilon_{v,1} = \frac{1}{2}h\nu, \varepsilon_{v,2} = \frac{5}{2}h\nu, \varepsilon_{v,3} = \frac{5}{2}h\nu$$

微观状态数 $t_1 = \frac{3!}{1! \times 2!} = 3$

(2)$n_1 = 0, n_2 = 1, n_3 = 3$

$$\varepsilon_{v,1} = \frac{1}{2}h\nu, \varepsilon_{v,2} = \frac{3}{2}h\nu, \varepsilon_{v,3} = \frac{7}{2}h\nu$$

微观状态数 $t_2=\dfrac{3!}{1!1!1!}=6$

(3)$n_1=0, n_2=0, n_3=4$

$\varepsilon_{v,1}=\dfrac{1}{2}h\nu, \varepsilon_{v,2}=\dfrac{1}{2}h\nu, \varepsilon_{v,3}=\dfrac{9}{2}h\nu$

微观状态数 $t_3=\dfrac{3!}{1!2!}=3$

(4)$n_1=1, n_2=1, n_3=2$

$\varepsilon_{v,1}=\dfrac{3}{2}h\nu, \varepsilon_{v,2}=\dfrac{3}{2}h\nu, \varepsilon_{v,3}=\dfrac{5}{2}h\nu$

$t_4=\dfrac{3!}{1!2!}=3$

系统总的微观状态数

$t=\sum_i t_i=t_1+t_2+t_3+t_4=3+6+3+3=15$

2. 若有一个热力学系统，当其熵值增加 0.418 $J\cdot K^{-1}$ 时，试求系统的微观状态的增加数占原有微观状态数的比值(用$\dfrac{\Delta\Omega}{\Omega_1}$表示)。

【思路探索】 由玻耳兹曼公式 $S=k\ln\Omega$ 推出$\dfrac{\Delta\Omega}{\Omega}$，从而代入数据求解。

【解题过程】 系统始态的熵 $S_1=k\ln\Omega_1$

系统终态的熵 $S_2=k\ln\Omega_2$

所以整个过程的熵变：$\Delta S=S_2-S_1=k\ln\Omega_2-k\ln\Omega_1$

这里 k 是 Boltzmann 常数，$k=1.38\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$。

根据题意可知 $\Delta S=0.418\ J\cdot K^{-1}$ 代入上式可得

$$\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}=\frac{S_2-S_1}{k}=\frac{0.418\ J\cdot K^{-1}}{1.38\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}}=3\times10^{22}$$

解之得：$\dfrac{\Omega_2}{\Omega_1}=e^{3\times10^{22}}$

系统微观状态数增加倍数为$\dfrac{\Delta\Omega}{\Omega_1}\approx\dfrac{\Omega_2}{\Omega_1}=e^{3\times10^{22}}$

3. 在海平面上大气的组成用体积分数可表示为：$N_2(g)$ 为 0.78，$O_2(g)$ 为 0.21，其他气体为 0.01。设大气中各气体都符合 Boltzmann 分布，假设大气柱在整个高度内的平均温度为 220 K。试求这三类气体分别在海拔 10 km、60 km 和 500 km 处的分压。已知重力加速度为 9.8 $m\cdot s^{-2}$。

【解题过程】 假定在海平面上大气压力为 p_0，则此时各气体的分压分别为

$p_0(N_2)=0.78p_0, p_0(O_2)=0.21p_0, p_0(\text{其他})=0.01p_0$

根据 Boltzmann 公式：$p=p_0\exp\left(-\dfrac{Mgh}{kT}\right)$

假设其他气体全部为 Ar，则各气体的摩尔质量

$M(N_2)=28\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}, M(O_2)=32\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$

$M(Ar)=40\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$

在海拔 10 km 处，将题意所给数据代入，可得各气体的分压为

$$p(N_2)=0.78p_0\left(-\frac{28\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}\times10\times10^3\ \text{m}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times220\ \text{K}}\right)$$

$$=0.1740p_0$$

$$p(O_2)=0.21p_0\exp\left(-\frac{32\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}\times10\times10^3\ \text{m}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times220\ \text{K}}\right)$$

$$=0.0378p_0$$

$$p(\text{其他})=0.01p_0\exp\left(-\frac{40\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}\times10\times10^3\ \text{m}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times220\ \text{K}}\right)$$

$$=0.117p_0$$

同理，当 $h=60$ km 时：

$p(N_2)=9.6\times10^{-6}p_0$

$p(O_2)=7.2\times10^{-6}p_0$

$p(Ar)=2.6\times10^{-8}p_0$

当 $h=500$ km 时：

$p(N_2)=2.1\times10^{-33}p_0$

$p(O_2)=1.2\times10^{-33}p_0$

$p(Ar)=2.9\times10^{-49}p_0$

4. 对于双原子气体分子，设基态振动能为零，$e^x\approx1+x_0$ 试证明：

(1) $U_r=NkT$；

(2) $U_v=NkT$。

【证明过程】(1) 双原子分子转动配分函数 $q_r=\dfrac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$

$$U_r=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q^r}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)\right]_{V,N}=NkT$$

(2) 双原子分子基态的振动能量为零时，振动配分函数

$$q_v=\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

$$U_v=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$=NkT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}\right]\right\}_{V,N}$$

$$=\frac{Nh\nu}{\exp[h\nu/(kT)]-1}$$

$e^x\approx1+x$，$\exp[h\nu/(kT)]\approx1+\dfrac{h\nu}{kT}$

所以 $U_v=\dfrac{Nh\nu}{h\nu/(kT)}=NkT$

5. 设某分子的一个能级的能量和简并度分别为 $\varepsilon_1=6.1\times10^{-21}$ J，$g_1=3$；另一个能级的能量和简并度分别为 $\varepsilon_2=8.4\times10^{-21}$ J，$g_2=5$。请分别计算在 300 K 和 3000 K

时，这两个能级上分布的粒子数之比 N_1/N_2。

【解题过程】根据 Boltzmann 公式可知，

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)}{g_2\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)}$$

当 $T=300$ K 时：根据题意数据可得

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{3\exp\left(-\frac{6.1\times10^{-21}\ \mathrm{J}}{1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}\right)}{5\exp\left(-\frac{8.4\times10^{-21}\ \mathrm{J}}{1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}\right)}=1.046$$

同理可得，当 $T=3000$ K 时：

$$\begin{aligned}\frac{N_1}{N_2}&=\frac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]}\\&=\frac{g_1}{g_2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{kT}\right)\\&=\frac{3}{5}\exp\left(-\frac{6.1\times10^{-21}-8.4\times10^{-21}}{1.38\times10^{-23}\times3000}\right)\\&=0.634\end{aligned}$$

6. 设有一个由极大数目的三维平动子组成的粒子系统，运动于边长为 a 的立方容器内，系统的体积、粒子质量和温度的关系为 $\frac{h^2}{8ma^2}=0.10kT$。现有两个能级的能量分别为 $\varepsilon_1=\frac{9h^2}{4ma^2}$，$\varepsilon_2=\frac{27h^2}{8ma^2}$，试求处于这两个能级上粒子数的比值 $\frac{N_1}{N_2}$。

【思路探索】 根据玻耳兹曼公式 $\frac{N_i}{N_j}=\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$。

【解题过程】 三维平动子的能级公式为 $\varepsilon=\frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$

由题意可知：$\varepsilon_1=\frac{9h^2}{4ma^2}=\frac{18h^2}{8ma^2}=18\times0.1kT=1.8kT$

只要满足 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=18$，ε_1 值都相同，ε_1 能级的简并态为 $n_x=1,n_y=1,n_z=4$；$n_x=1,n_y=4,n_z=1$；$n_x=4,n_y=1,n_z=1$。所以简并度 $g_1=3$。

$\varepsilon_2=\frac{27h^2}{8ma^2}=27\times0.1kT=2.7kT$

只要满足 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=27$，ε_2 值都相同。ε_2 能级的简并态为 $n_x=1,n_y=1,n_z=5$；$n_x=1,n_y=5,n_z=1$；$n_x=5,n_y=1,n_z=1$；$n_x=3,n_y=3,n_z=3$。所以简并度 $g_2=4$。

根据 Boltzmann 分布得，粒子在两能级上的比值为

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)}{g_2\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)}$$

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{3\exp[-1.8kT/(kT)]}{4\exp[-2.7kT/(kT)]}=\frac{3e^{-1.8}}{4e^{-2.7}}=\frac{3}{4}e^{0.9}=1.84$$

7. 将$N_2(g)$在电弧中加热，从光谱中观察到，处于振动量子数$\nu=1$的第一激发态上的分子数$N(\nu=1)$，与处于振动量子数$\nu=0$的基态上的分子数$N(\nu=0)$之比为$\frac{N(\nu=1)}{N(\nu=0)}=0.26$。已知$N_2(g)$的振动频率为$6.99\times10^{13}\ s^{-1}$。试计算：(1)$N_2(g)$的温度；(2)$N_2(g)$分子的平动、转动和振动能量；(3)振动能量在总能量中所占的分数。

【解题过程】 (1)根据Boltzmann分布定律有

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)}{g_2\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)}$$

量子数为ν的振子能量$\varepsilon=\left(\nu+\frac{1}{2}\right)h\nu$

$\nu=0$时，$\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$

$\nu=1$时，$\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu$

所以$\frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}}=\frac{\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}=\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$

将题意所给数据代入可得：

$$0.26=\exp\left(-\frac{6.626\times10^{-34}\times6.99\times10^{13}}{1.38\times10^{-23}\,T/\mathrm{K}}\right)$$

解之得：$N_2(g)$的温度$T=2491.5\ \mathrm{K}$

(2)因为平动、转动为经典自由度，服从能量均分原理，平动能

$$U_{t,m}=NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$=\frac{3}{2}NkT=\frac{3}{2}RT$$

根据题意代入数据可得

$$U_{t,m}=\frac{3}{2}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times2491.5\ \mathrm{K}$$

$$=3.11\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

转动能$U_{r,m}=NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\frac{1}{q_r}\left(\frac{\partial q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$

$$=NkT^2\frac{\sigma h^2}{8\pi^2IkT}\frac{8\pi^2Ik}{\sigma h^2}=NkT=RT$$

根据题意代入数据可得

$U_{r,m}=8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times2491.5\ \mathrm{K}=2.07\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

而振动能

$$U_{v,m}=RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}=RT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}\right]\right\}_{V,N}$$

$$=R\cdot\frac{h\nu}{k}\cdot\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}+\frac{1}{2}\cdot R\cdot\frac{h\nu}{k}$$

将题意所给数据代入可得

$U_{v,m}=2.376\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

(3) 根据(2) 的计算可得振动能量在总能量中所占的分数

$$\frac{U_{v,m}}{U_{t,m}+U_{r,m}+U_{v,m}}=\frac{2.376\times10^4}{3.11\times10^4+2.07\times10^4+2.376\times10^4}=31.45\%$$

8. 设有一个由极大数目三维平动子组成的粒子系统,运动于边长为 a 的立方容器中,系统的体积、粒子质量和温度的关系为

$$\frac{h^2}{8ma^2}=0.10k_BT$$

试计算平动量子数为 1,2,3 和 1,1,1 两个状态上粒子分布数的比值。

【解题过程】 由 Boltzmann 分布得

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)}{g_2\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)}$$

平动量子数为 1,2,3 时,其对应量子态有 $\psi_{1,2,3}$、$\psi_{1,3,2}$、$\psi_{2,1,3}$、$\psi_{2,3,1}$、$\psi_{3,1,2}$、$\psi_{3,2,1}$,即此能级的简并度 $g_1=6$。此状态的能量为

$$\varepsilon_1=\frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=0.10k_BT\times(1^2+2^2+3^2)=1.4k_BT$$

同理,平动量子数为 1,1,1 时,其对应量子态只有 $\psi_{1,1,1}$,简并度 $g_0=1$,能量为

$$\varepsilon_0=\frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=0.10k_BT\times(1^2+1^2+1^2)=0.3k_BT$$

代入 Boltzmann 分布公式可得两个能级上的分布数之比为

$$\frac{N_1}{N_0}=\frac{g_1e^{-\varepsilon_1/(k_BT)}}{g_0e^{-\varepsilon_0/(k_BT)}}=6e^{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)/(k_BT)}=6\times\frac{e^{-1.4}}{e^{-0.3}}=1.997$$

9. 设某理想气体 A,其分子的最低能级是非简并的,取分子的基态作为能量零点,相邻能级的能量为 ε,其简并度为 2,忽略更高能级。(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式;(2) 设 $\varepsilon=kT$,求出相邻两能级上最概然分子数之比 N_1/N_0 的值;(3) 设 $\varepsilon=kT$,试计算在 298 K 时,1 mol A 分子气体的平均能量。

【思路探索】 根据配分函数的定义式,玻耳兹曼分布公式及热力学函数 $U=RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 分子的基态能量 $\varepsilon_0=0$,相邻能级的能量 $\varepsilon_1=\varepsilon$,只考虑基态和相邻能级,忽略更高能级,分子的配分函数为

$$q=\sum_i g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$$
$$=g_0\exp(-\varepsilon_0/kT)+g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)$$
$$=1+2\exp(-\varepsilon/kT)$$

(2) 由 Boltzmann 分布得

$$\frac{N_1}{N_0}=\frac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{g_2\exp[-\varepsilon_0/(kT)]}$$

根据题意可知，$\varepsilon_0=0,\varepsilon_1=\varepsilon=kT$

代入可得$\frac{N_1}{N_0}=\frac{2\exp[-kT/(kT)]}{1\times\exp(0)}=2e^{-1}=0.736$

(3)298 K，1 mol A 分子的平均能量

$$U=RT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{V,N}=RT^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{1}{2\exp(-\varepsilon/kT)}\right]_{V,N}$$
$$=RT\frac{2e^{-1}}{1+2e^{-1}}=1053.68\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

10. (1) 某单原子理想气体的配分函数 q 具有的函数形式为 $q=Vf(T)$，试导出理想气体的状态方程；

(2) 若该单原子理想气体的配分函数 q 的函数形式为 $q=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$，试导出压力 p 和热力学能 U 的表达式，以及理想气体的状态方程。

【思路探索】 对 $\ln q$ 求偏导，再结合 $p=NkT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$ 及 $U=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{N,V}$ 进行求解。

【解题过程】 (1)$p=NkT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$

将 $q=Vf(T)$ 代入上式可得

$$p=NkT\left\{\frac{\partial\ln[Vf(T)]}{\partial V}\right\}_{N,T}=NkT\frac{f(T)}{Vf(T)}=\frac{NkT}{V}$$
$$pV=NkT$$

对 1 mol 气体，$pV_m=RT$。

(2) 由题意可知配分函数 $q=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$，代入 $p=NkT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$ 可得

$$p=NkT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$$
$$=NkT\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\cdot\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}=\frac{NkT}{V}$$

即为理想气体的状态方程。

$$U=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{N,V}=NkT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\right]\right\}_{N,V}$$
$$=\frac{3}{2}NkT^2\frac{1}{2\pi mkT/h^2}\frac{2\pi mk}{h^2}$$
$$=\frac{3}{2}NkT$$

11. 某气体的第一电子激发态比基态能量高 400 kJ·mol^{-1}，试计算：(1) 在 300 K 时，第一电子激发态分子所占的分数；(2) 若要使激发态分子所占的分数为 10%，则这时的温度为多少。

【思路探索】 利用最概然分布公式 $N_i = N\dfrac{g_i e^{\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{\varepsilon_i/kT}}$ 进行变形代入数据求解。

【解题过程】 (1)300 K 条件下，设基态能量为零，并忽略更高激发态，且由题意可知，

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 400\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_1/kT}} = 2.2\times10^{-70} = \frac{e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT}}{1+e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT}}$$

(2) $$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\exp\left(-\dfrac{400\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times T}\right)}{1+\exp\left(-\dfrac{400\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times T}\right)} = 10\%$$

解之得：$T = 2.2\times10^4$ K

12. 在 300 K 时，已知 F 原子的电子配分函数 $q_e = 4.288$，试求：

(1) 标准压力下的总配分函数(忽略核配分函数的贡献)。

(2) 标准压力下的摩尔熵值。已知 F 原子的摩尔质量为 $M = 18.998$ g·mol^{-1}。

【解题过程】 (1)$q = q_n q_e q_t$，忽略核配分函数 q_n，电子配分函数 $q_e = 4.288$，平均配分函数

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

这里 m 为 F 原子的质量，V 为体积。

$$m = \frac{18.998\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 3.1548\times10^{-26}\ \text{kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p^\ominus} = \frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{100\times10^3\ \text{Pa}} = 2.4942\times10^{-2}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$m = \frac{18.998\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 3.1548\times10^{-26}\ \text{kg}$$

代入上式可得：

$$q_t = \frac{(2\times3.14\times3.1548\times10^{-26}\ \text{kg}\times1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K})^{3/2}}{(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^3}\times(2.4942\times10^{-2}\ \text{m}^3) = 2.0\times10^{30}$$

所以 $q_{总} = q_e\cdot q_t = 4.288\times2.0\times10^{30} = 8.576\times10^{30}$

(2)$S_m^\ominus = S_{t,m} + S_{e,m}$

根据 Sackur-Tetrode 公式 $S = Nk\left\{\ln\left[\dfrac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}V\right]+\dfrac{5}{2}\right\}$

代入数据简化可得摩尔平动熵表达式

$$S_{t,m} = R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\text{K}} - \ln\frac{p}{\text{Pa}} + 20.723\right]$$

将 $p = p^\ominus = 10^5$ Pa, $M = 18.998 \times 10^{-3}$ kg·mol^{-1}, $T = 300$ K 代入上式得

$S^\ominus_{t,m} = 145.71$ J·mol^{-1}·K^{-1}

电子运动熵

$S^\ominus_{e,m} = Nk\ln q_e = R\ln 4.288 = 12.10$ J·mol^{-1}·K^{-1}

所以标准摩尔熵

$S^\ominus_m = S^\ominus_{t,m} + S^\ominus_{e,m} = (145.71 + 12.10)$ J·mol^{-1}·K^{-1} $= 157.81$ J·mol^{-1}·K^{-1}

13. 零族元素氩(Ar)可看做理想气体,相对分子质量为40,取分子的基态(设其简并度为1)作为能量零点,第一激发态(设其简并度为2)与基态的能量差为ε,忽略其他高能级。(1)写出Ar分子的总配分函数表达式;(2)设$\varepsilon = 5kT$,求在第一激发态上最概然分布的分子数占总分子数的分数;(3)计算1 mol Ar(g)在标准状态下的统计熵值。设Ar分子的核和电子的简并度均等于1。

【解题过程】 (1)Ar分子的总的配分函数表示式:

$$q = \sum_i q_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT) = g_0\exp(-\varepsilon_0/kT) + g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)$$

$g_0 = 1, \varepsilon_0 = 0; g_1 = 2, \varepsilon_1 = \varepsilon$ 则

$q = 1 + 2\exp(-\varepsilon/kT)$

$$(2)\ \frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)}{g_0\exp(-\varepsilon_0/kT) + g_1\exp(-\varepsilon_1/kT)} = \frac{1}{\frac{g_0\exp[(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT]}{g_1} + 1}$$

由题意可知 $\varepsilon = 5kT$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{\frac{\exp(5kT/kT)}{2} + 1} = 1.33\%$$

$$(3) S^\ominus_m = S^\ominus_{t,m} = R\left[\frac{3}{2}\ln M_r + \frac{5}{2}\ln(T/\text{K}) - 1.153\right]$$

$$= 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \left(\frac{3}{2}\ln 40 + \frac{5}{2}\ln 298 - 1.153\right)$$

$$= 154.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

14. 设Na原子气体(设为理想气体)凝聚成一表面膜。

(1)若Na原子可以在膜内自由运动(即二维平动),试写出此凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式。

(2)若Na原子在膜内不能运动,其凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式又将如何?

【思路探索】 利用二、三维平动熵的公式以及平动配分函数进行求解。

【解题过程】(1)由题意可知,Na原子气体凝聚成表面膜,由三维运动变为二维运动,即

Na(三维) ⟶ Na(二维)

一个平动自由度的配分函数 $q_{t,1} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} V^{1/3}$

三维平动配分函数:$q_{t,3} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

三维平动熵：$S_{t,m,3}=R\left(\ln\frac{q_{t,3}}{L}+\frac{5}{2}\right)$

二维平动配分函数：$S_{t,m,2}=R\left(\ln\frac{q_{t,2}}{L}+2\right)$

二维平动熵：$S_{t,m,2}=R\left(\ln\frac{q_{t,2}}{L}+2\right)$

所以转化过程的熵变为：

$$\Delta S_m=S_{t,m,2}-S_{t,m,3}$$

$$=R\left(\ln\frac{q_{t,2}}{q_{t,3}}-\frac{1}{2}\right)=R\left[\ln\frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)A}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V}-\frac{1}{2}\right]$$

$$=-R\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2}\frac{V}{A}\right]+\frac{1}{2}\right\}$$

(2) 若 Na 原子在膜内不动，则平动熵为零，即

$$\Delta S_m=0-S_{t,m,3}=-R\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V-\ln L+\frac{5}{2}\right]$$

15. 试分别计算转动、振动和电子能级间隔的 Boltzmann 因子 $\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$ 各为多少。已知各能级间隔的值为：电子能级间隔约为 $100kT$，振动能级间隔约为 $10kT$，转动能级间隔约为 $0.01kT$。

【解题过程】 转动能级间隔约为 $10kT$，转动能级间隔的 Boltzmann 因子：

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)=e^{-0.01}=0.99$$

振动能级间隔约为 $10kT$，振动能级间隔的 Boltzmann 因子：

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)=e^{-10}=4.54\times10^{-5}$$

电子能级间隔约为 $100kT$，电子能级间隔的 Boltzmann 因子：

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)=e^{-100}=3.72\times10^{-44}$$

16. 设 J 为转动量子数，取整数，转动简并度为 $(2J+1)$。在 240 K 时，CO(g) 最可能出现的量子态的转动量子数 J 的值为多少？已知 CO(g) 的转动特征温度 $\Theta_r=2.8$ K。

【解题过程】 根据 Boltzmann 分布有

$$\frac{N_i}{N}=\frac{g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]}{q}$$

转动特征温度 $\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2Ik}$

转动能级公式 $\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2I}=J(J+1)\frac{\Theta_r}{k}$

所以 $\frac{N_i}{N}=\frac{(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{q}$

$\frac{dN_i}{dJ}=0$ 时的 J 值是 CO 最可能出现的 J 值，则

$$\frac{dN_j}{dJ}=\frac{N}{q}\left[2-(2J+1)^2\frac{\Theta_r}{T}\right]\exp\left[-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right]=0$$

所以 $2-(2J+1)^2\frac{\Theta_r}{T}=0$

解之得：$J=\frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}}-1\right)=\left(\sqrt{\frac{240\text{ K}\times 2}{2.8\text{ K}}}-1\right)\times\frac{1}{2}=6$（$J$ 取整数）

17. HBr 分子的核间平衡距离 $r=0.1414$ nm，试计算：

(1) HBr 的转动特征温度；

(2) 在 298 K 时，HBr 分子占据转动量子数 $J=1$ 的能级上的分数；

(3) 298 K 时，HBr 理想气体的摩尔转动熵。

【思路探索】 根据线型分子的转动配分函数、转动特征温度以及转动熵的定义式代入数据进行求解。

【解题过程】 (1) HBr 的转动惯量 $I=\mu r^2$，

HBr 的折合质量 $\mu=\frac{m_H m_{Br}}{m_H+m_{Br}}=\frac{\frac{M_H}{L}\cdot\frac{M_{Br}}{L}}{\frac{M_H}{L}+\frac{M_{Br}}{L}}$

$$=\frac{1\times 79.9}{80.9}\times 10^{-3}\times\frac{1}{6.022\times 10^{23}}\text{ kg}$$

$$=1.64\times 10^{-27}\text{ kg}$$

所以 $I=\mu r^2=[1.64\times 10^{-27}\times(1.414\times 10^{-10})^2]\text{ kg}\cdot\text{m}^2$

$$=3.28\times 10^{-47}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$$

则转动特征温度为

$$\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

$$=(6.626\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s})^2/[8\times 3.14^2\times(3.28\times 10^{-47}\text{ kg}\cdot\text{m}^2\times 1.38\times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1})]$$

$$=12.3\text{ K}$$

(2) 在 298 K 时，HBr 分子的配分函数 q_r 为

$$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}=\frac{T}{\Theta_r}=\frac{298\text{ K}}{12.3\text{ K}}=24.23$$

转动简并度为 $2J+1$

异核双原子分子 $J=1$

所以 $\frac{N_1}{N}=\frac{(2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T}}{g}$

$$=\frac{3e^{-2\Theta_r/T}}{g}=\frac{3\exp(-2\times 12.3/298)}{24.23}$$

$$=11.4\%$$

(3) HBr 转动熵为

$$S_r=Nk\ln q_r+NkT\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= Nk\ln\left(\frac{T}{\Theta_r}\right) + NkT\left[\frac{\partial \ln(T/\Theta_r)}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$= Nk\ln\left(\frac{T}{\Theta_r}\right) + Nk$$

若 $N = 1$ mol，代入数据可得 HBr 摩尔转动熵为

$S_{r,m} = R\ln(298/12.3) + R = 34.81\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

18. 已知 H_2 和 I_2 的摩尔质量、转动特征温度和振动特征温度分别为

物质	$M/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	Θ_r/K	Θ_r/K
H_2	2.0×10^{-3}	85.4	6100
I_2	253.8×10^{-3}	0.054	310

试求在 298 K 时：

(1) H_2 和 I_2 分子的平动摩尔热力学能、转动摩尔热力学能和振动摩尔热为学能；

(2) H_2 和 I_2 分子的平动定容摩尔热容、转动定容摩尔热容和振动容摩尔热容和总的定容摩尔热容（忽略电子和核运动对热容的贡献）。

【解题过程】 (1) 298 K 的条件下，根据 $U_m = RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$

平动配分系数：$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

转动配分系数：$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$

振动配分系数：$q_v = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}$

所以对于 H_2：

平动摩尔热力学能：$U_{t,m} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}RT = 3716.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

转动摩尔热力学能：$U_{r,m} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N} = RT = 2477.57\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

振动摩尔热力学能：

$$U_{v,m} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\cdot\Theta_v\cdot\frac{\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)} + \frac{1}{2}R\Theta_v$$

$$= 25357.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同理，对 I_2 可求得：

平动摩尔热力学能：$U_{t,m} = \frac{3}{2}RT = 3716.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

转动摩尔热力学能：$U_{r,m} = RT = 2477.57\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

振动摩尔热力学能：$U_{v,m} = 2697.1\ J \cdot mol^{-1}$

(2) 因为 $C_{v,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$

对 H_2：

平动摩尔定容热容 $C_{V,t,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

转动摩尔定容热容 $C_{V,r,m} = R = 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

振动摩尔定容热容 $C_{V,v,m} = R \cdot \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2}$

$= 4.49 \times 10^{-6}\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

总的摩尔定容热容

$C_{V,m}(H_2) = C_{t,V,m} + C_{r,V,m} + C_{v,V,m}(H_2) = \frac{5}{2}R = 20.79\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

同理，对 I_2 可得

平动摩尔定容热容：$C_{V,t,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

转动摩尔定容热容：$C_{V,r,m} = R = 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

振动摩尔定容热容：$C_{V,v,m} = 7.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

总的摩尔定容热容：$C_{V,m} = 28.4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

19. 在 298 K 和 100 kPa 时，1 mol $O_2(g)$（设为理想气体）放在体积为 V 的容器中，试计算：(1)$O_2(g)$ 的平动配分函数 q_t；(2)$O_2(g)$ 的转动发函数 q_r，已知其核间距为 0.1207 nm；(3)$O_2(g)$ 的电子配分函数 q_e，已知电子基态的简并度为 3，忽略电子激发态和振动激发态的贡献；(4)$O_2(g)$ 的标准摩尔熵值。

【思路探索】 根据平动配分函数、转动配分函数、电子配分函数以及平动、转动、电子转动熵的公式进行求解。

【解题过程】 (1) 一个氧气分子的质量为：

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{32 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}{6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}} = 5.31 \times 10^{-26}\ kg$$

298 K、100 kPa 时氧气的摩尔体积为：

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K}{100 \times 10^3\ Pa} = 0.0248\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

则 $O_2(g)$ 的平动配分函数：$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

将 $k = 1.38 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$，$h = 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s$，

$T = 298$ K 及 m、V_m 等数据代入平动配分函数表达式即得

计算可得：$q_t = 4.34 \times 10^{30}$

(2)$O_2(g)$ 的折合质量

$$\mu = \frac{m(O)m(O)}{m(O) + m(O)} = \frac{M(O)}{2L} = \left(\frac{16 \times 10^{-3}}{2 \times 6.022 \times 10^{23}}\right) kg = 1.33 \times 10^{-26}\ kg$$

$I = \mu r^2 = [1.33 \times 10^{-26} \times (1.207 \times 10^{-10})^2]\ kg \cdot m^2 = 1.94 \times 10^{-46}\ kg \cdot m^2$

对于同核双原子分子，对称数 $\sigma = 2$

所以转动分配数为：

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{8\times 3.14^2\times 1.94\times 10^{-46}\times 1.38\times 10^{-23}\times 298}{2\times(6.626\times 10^{-34})^2} = 71.7$$

(3) $q_e = g_{e,0} = 3$

(4) 忽略振动激发态时，常温下，双原子分子的振动熵数值很小，可以忽略，即

$$S_m^\ominus(O_2, g) = S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{e,m}^\ominus$$

根据 Sackur-Tetrode 公式

$$S = Nk\left\{\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}V\right]+\frac{5}{2}\right\}$$

将 $m = M/L, V_m = RT/p, N = L = 6.022\times 10^{23}\ mol^{-1}, k = 1.38\times 10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$，$h = 6.626\times 10^{-34}\ J\cdot s, R = 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 代入上式化简得

$$S_{t,m} = R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{kg\cdot mol^{-1}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{K} - \ln\frac{p}{Pa} + 20.723\right]$$

将 $p = p^\ominus = 10^5\ Pa, M = 32\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$ 代入上式得

$$S_{t,m}^\ominus = 152.05\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

转动熵 $S_{r,m}^\ominus = R\left(\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right) = 49.94\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

电子运动熵(忽略电子激发态)

$$S_{e,m}^\ominus = R\ln g_{e,0} = 9.13\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

标准摩尔熵

$$\begin{aligned} S_m^\ominus &= S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{e,m}^\ominus \\ &= 152.05\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} + 43.94\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} + 9.13\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \\ &= 205.12\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

20. 在 298 K 和 100 kPa 时，求 1 mol NO(g)（设为理想气体）的标准摩尔熵值。已知 NO(g) 的转动特征温度为 2.42 K，振动特征温度为 2690 K，电子基态和第一激发态的简并度均为 2，两能级间的能量差 $\Delta\varepsilon = 2.473\times 10^{-21}$ J。

【解题过程】 单个 N_2 分子的质量为：

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{30\ kg\cdot mol^{-1}\times 10^{-3}}{6.02\times 10^{23}\ mol^{-1}} = 4.98\times 10^{-26}\ kg$$

平动熵：

$$\begin{aligned} S_{t,m}^\ominus &= R\ln\left[\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - 1.165\right] \\ &= 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\ln\left[\frac{3}{2}\ln 30 + \frac{5}{2}\ln 298 - 1.165\right] \\ &= 151.27\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

转动熵：

$$\begin{aligned} S_{r,m}^\ominus &= R\left(\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r}+1\right) \\ &= 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\left(\ln\frac{298}{1\times 2.42}+1\right) \\ &= 48.34\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

振动熵：

$$S_{v,m}=Nk\left\{-\ln\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]+\frac{h\nu/(kT)}{\exp[h\nu/(kT)]-1}\right\}$$

$$=R\left\{-\ln[1-\exp(-\Theta_v/T)]+\frac{\Theta_v/T}{\exp(\Theta_v/T)-1}\right\}$$

$$=R\left[-\ln(1-e^{-2690/298})+\frac{2690/298}{e^{2690/298}-1}\right]=0.01\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

电子运动熵

$$S^{\ominus}_{e,m}=R\ln q^e+R\ln\left(\frac{\partial \ln q^e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$q_e=g_{e,0}+g_{e,1}\exp\left[-\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}{kT}\right]=2+2e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

$$S^{\ominus}_{e,m}=R\ln(2+2e^{-179.2K/T})+R\frac{2e^{(-179.2K/T)}\times T}{2(1+e^{-179.2K/T})T}$$

$$=R(1.130+0.213)=11.166\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$S^{\ominus}_m(NO,g)=S^{\ominus}_{t,m}+S^{\ominus}_{r,m}+S^{\ominus}_{v,m}+S^{\ominus}_{e,m}$$

$$=151.27\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+48.34\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+0.01\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+11.166\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=210.65\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

21. 在298 K和100 kPa时，求1 mol NO(g)（设为理想气体）的标准摩尔残余熵值和标准摩尔量热熵值。由题20算出的是统计熵值。已知NO(s)晶体是由N_2O_2二聚分子组成，在晶体中有两种排列方式。

【解题过程】 量热熵是认为在$T\to 0$ K时，分子只有一种取向，对应$S_0=0$，然而N_2O_2分子有两种不同取向，1 mol NO（即$\frac{1}{2}$ mol N_2O_2）晶体中就有$2^{L/2}$种取向，所以热力学概率$\Omega=2^{L/2}$，则标准残余熵为：

$$S_{m,0}=k\ln\Omega=k\ln(2^{L/2})=\frac{R}{2}\ln 2=2.88\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$S^{\ominus}_m$(量热) $=S^{\ominus}_m$(统计) $-S^{\ominus}_m$(残余)　（20题算出NO(g)的统计熵值）

$$=210.65\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}-2.88\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=207.77\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

22. 在298 K和100 kPa时，求1 mol SO_2(g)（设为理想气体）的标准摩尔热力学能、焓、Gibbs自由能、Helmholtz自由能、熵、定压摩尔热容和定容摩尔热容等热力学函数。已知SO_2(g)的摩尔质量$M(SO_2)=64.063\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$，$\sigma_1=1151.4\ cm^{-1}$，$\sigma_2=517.7\ cm^{-1}$，$\sigma_3=1361.8\ cm^{-1}$；三个转动惯量分别为$I_x=1.386\times10^{-46}\ kg\cdot m^2$，$I_y=8.143\times10^{-46}\ kg\cdot m^2$，$I_z=9.529\times10^{-46}\ kg\cdot m^2$。$SO_2$(g)分子的对称数为2，忽略电子和核的贡献。

【解题过程】 单个SO_2分子的质量：

$$m=\frac{64.063\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}{6.022\times10^{23}\ mol^{-1}}=1.064\times10^{-25}\ kg$$

$$V_m=\frac{RT}{p}=\left(\frac{8.314\times298}{100\times10^3}\right)m^3=0.0248\ m^3$$

转动分配数：$q_r = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 1.214 \times 10^{31}$

平动配分函数

$$A_{t,m} = -kT\ln\frac{q_t^N}{N!}$$
$$= -LkT\ln q_t + kT\ln L!$$
$$= -RT(\ln q_t - \ln L + 1)$$
$$= -44.15\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$= R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right) + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} + 20.723\right]$$

$$S_{t,m} = k\ln\frac{q_t^N}{N!} + kT\left(\frac{\partial \ln q_t^N}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$= 160.62\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$U_{t,m} = A_{t,m} + TS_{t,m} = \frac{3}{2}RT = 3716.36\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$H_{t,m} = U_{t,m} + RT = 6194.2\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{t,V,m} = \left(\frac{\partial U_{t,m}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R = 12.47\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$C_{t,p,m} = \left(\frac{\partial U_{t,m}}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}R = 20.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$G_{t,m} = A_{t,m} + RT = -41670\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

SO_2 分子是非线性分子，其转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_xI_yI_z)^{1/2} = 5847$$

$$A_{m,r} = G_{m,r} = -NkT\ln q_r = -RT\ln q_r = -21.48\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$S_{m,r} = -\left(\frac{\partial A_{m,r}}{\partial T}\right)_{V,N} = 84.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$H_{m,r} = U_{m,r} = TS_{m,r} + A_{m,r} = 3716.37\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{p,m,r} = C_{V,m,r} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$q_r = \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{1}{1-\exp(-h\nu/kT)} = 1.095$$

$$A_{m,v} - H_{m,0,v} = G_{m,v} - H_{m,0,v} = -244.85\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$S_{m,v} = 2.867\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$H_{m,v} - H_{m,0,v} = U_{m,v} - H_{m,0,v} = 629.22\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$C_{p,m,v} = C_{V,m,v} = 6.559\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$U_m - H_{m,0,v} = 8061.94\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$H_m - H_{m,0,v} = 10539.78\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$G_m - H_{m,0,v} = -63384.85\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$A_m - H_{m,0,v} = -65964.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$S_m = 248.12\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$C_{V,m} = 31.50\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$C_{p,m} = 39.81\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

23. 计算298 K时HI、H_2、I_2的标准Gibbs自由能函数。已知HI的转动特征温度为9.0 K，振动特征温度为3200 K，摩尔质量$M(\text{HI}) = 127.9 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$。$I_2$在零点时的总配分函数为$q_0(I_2) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 4.143 \times 10^{35}$，$H_2$在零点时的总配分函数为$q_0(H_2) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 1.185 \times 10^{29}$。

【解题过程】 HI分子的质量 $m = \dfrac{127.9 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 2.12 \times 10^{-25}\ \text{kg}$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 298}{10^5} = 0.0248\ \text{m}^3$$

平动配分函数 $q_t = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 3.46 \times 10^{31}$

$$A_{t,m} = -kT\ln\frac{q^N}{N!} = -RT(\ln q - \ln N + 1)(N = 6.02 \times 10^{23})$$

$$= -41788.87\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{t,m} = A_{t,m} + pV = -39311.29\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

HI分子是线性分子，其转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} = 33.11$$

$$A_{r,m} = G_{r,m} = -RT\ln q_r = -8671.77$$

振动部分

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp[(-h\nu/kT)]} = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)} = \frac{1}{1 - \exp(-3200/298)} \approx 1$$

HI的总配分函数

$$q_0(\text{HI}) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 3.46 \times 10^{31} \times 33.11 \times 1 = 1.146 \times 10^{33}$$

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} = 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln\frac{114.56 \times 10^{31}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= -177.64\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

I_2在零点时的总配分函数为$q_0(I_2) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 4.143 \times 10^{35}$

I_2的标准Gibbs自由能函数

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} = -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln\frac{4.143 \times 10^{35}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= -226.61\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

H_2在零点时的总配分函数为$q_0(H_2) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 1.185 \times 10^{29}$

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} = -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln\frac{1.185 \times 10^{29}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= -101.35\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

24. 计算298 K时，HI，H_2，I_2的标准热函函数。已知HI，H_2，I_2的振动转动特征温度分别为3200 K，6100 K和610 K。

【解题过程】 $\dfrac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{N,V} + R$

$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v$

对于平动部分 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V, \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2T}, \frac{H^\ominus_{t,m}(T) - U^\ominus_{t,m}(0)}{T} = \frac{5R}{2}$

对于转动部分：$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r}, \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \frac{H^\ominus_{r,m}(T) - U^\ominus_{r,m}(0)}{T} = R$

对于振动部分：

$$q_v = \frac{1}{1-\exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{1}{1-\exp(-\Theta_v/T)}$$

$$\frac{H^\ominus_{v,m}(T) - U^\ominus_{v,m}(0)}{T} = RT\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right) = \frac{R(\Theta_v/T)\exp(-\Theta_v/T)}{1-\exp(-\Theta_v/T)}$$

对 HI：

$$\frac{H^\ominus_m(T) - U^\ominus_m(0)}{T} = \frac{3}{2}R + R + R \cdot \frac{\Theta_v}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_v/T}-1} + R$$

$$= 29.101\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{H^\ominus_m(T) - U^\ominus_m(0)}{T} = 29.101\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

对 I_2：$\frac{H^\ominus_m(T) - U^\ominus_m(0)}{T} = 33.825\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

25. 计算 298 K 时，如下反应的标准摩尔 Gibbs 自由能变化值和标准平衡常数。

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

已知 298 K 时，HI、H_2、I_2 的有关数据如下：

物质	$\frac{(G^\ominus_{m,T} - H^\ominus_{m,0,K})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{(H^\ominus_{m,T} - H^\ominus_{m,0,K})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\ominus_{m,T}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$H_2(g)$	−101.34	29.099	0
$I_2(g)$	−226.61	33.827	62.438
HI(g)	−177.67	29.101	26.5

【解题过程】 由题意可知，化学反应为：$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

根据表中所给数据进行计算可得：

$$\sum_B \nu_B \left\{\frac{G^\ominus_m(T) - H^\ominus_m(T)}{T}\right\}$$

$$= \{(-177.67) \times [(-101.34) - (226.61)]\}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -27.39\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sum_B \nu_B \left\{\frac{H^\ominus_m(T) - H^\ominus_m(T)}{T}\right\}$$

$$= [2 \times 29.101 - 29.099 - 33.827]\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -4.724\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus_m(T) = (2 \times 26.5 - 62.438 - 0) \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -9.438 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(0) = \Delta_r H_{m,T}^{\ominus} - T \cdot \sum_B \nu_B \left\{ \frac{H_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0)}{T} \right\}$$

$$= -9.438 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\ \text{K} \times (-4.724\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -8030.25\ \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = T\sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0)}{T} \right]_B + \Delta_r H_m^{\ominus}(0)$$

$$= 298\ \text{K} \times (-27.39\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -16.192\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{RT} \right] = 689.2$$

26. 计算 300 K 时，如下反应的标准平衡常数：

$$H_2(g) + D_2(g) = 2HD(g)$$

已知 298 K 时，$\Delta U_m^{\ominus} = 656.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$，HD，$H_2$，$D_2$ 的有关数据如下：

物理量	H_2	HD	D_2
$\sigma/(10^{-2}\ \text{cm}^{-1})$	4.371	3.786	3.092
$I/(10^{47}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2)$	0.458	0.613	0.919

【解题过程】 对于反应前后分子数不变的反应，则

$$K_p^{\ominus} = \frac{f_{HD}^2}{f_{H_2}^2 f_{D_2}^2} \exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0)}{RT} \right]$$

$$= \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \right) \times \left\{ \frac{[1 - e^{-h\nu_{H_2}/kT}][1 - e^{-h\nu_{D_2}/kT}]}{[1 - e^{-h\nu_{HD}/kT}]^2} \right\} \times$$

$$\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(T)}{RT} \right]$$

$$= 1.191 \times 4 \times 0.8928 \times 0.9435 \times 0.7685$$

$$= 3.076$$

27. 计算 298 K 时，如下两个反应的标准平衡常数：

(1) $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$

(2) $CH_4(g) + 2H_2O(g) = CO_2(g) + 4H_2(g)$

已知自由能函数和 0 K 时的焓变为

函数	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$CH_4(g)$	$H_2(g)$
$\dfrac{[G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0)]/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	−155.56	−168.41	−182.26	−152.55	−102.17
$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}(0)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	−238.9	−113.81	−393.17	−66.90	0

【解题过程】 对于反应(1) $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$ 根据表中所给数据进行计算：

$$\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0\,K}^{\ominus}}{T} \right)$$

$= [(-168.41) + 3 \times (-102.17) - (-152.55) - (-155.56)]\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

$= -166.81\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus = [(-113.81) + 3 \times 0 - (-238.9) - (-66.90)]\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$= 191.99\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\ln K_{p,1}^\ominus = \frac{1}{R}\left\{-\Delta\left[\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right] - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(0)}{T}\right\}$$

$$= -\frac{1}{8.314} \times \left(166.81\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} + \frac{191.99 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= -57.39$$

解之得：$K_{p,1}^\ominus = 1.2 \times 10^{-25}$

对于反应(2)$CH_4(g) + 2H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)$

$$\Delta\left(\frac{G_m^\ominus - H_{m,0\,K}^\ominus}{T}\right)$$

$= [(-182.26) + 4 \times (-102.17) - (-152.55) - 2 \times$
$(-155.56)]\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$= -127.27\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(0) = [(-393.17) + 4 \times 0 - (-66.90) - 2 \times (-238.9)]\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$= 151.53\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\ln K_{p,2}^\ominus = \frac{1}{R}\left\{-\Delta\left[\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right) - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(0)}{T}\right\}$$

$$= -\frac{1}{8.314} \times \left(127.27\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} + \frac{151.53 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

解之得：$K_{p,2}^\ominus = 1.3 \times 10^{-20}$

28. 计算 298 K 时，如下反应的标准平衡常数：

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

已知热力学数据如下表：

函数	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus(0)}{\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}$	−110.52	−241.83	−393.51	0
$\dfrac{[H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)]/T}{\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}$	29.09	33.20	31.41	28.48
$\dfrac{[G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)]/T}{\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}$	−168.82	−155.53	−182.23	−102.19

【解题过程】 因为 $-R\ln K^\ominus = \sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right]_B + \frac{\Delta_r H_m^\ominus(0)}{T}$

根据表中所给数据：

$$\sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right]_B$$

$= [(-182.23)+(-102.19)-(-168.82)-(155.53)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-4}\cdot K^{-1}}$
$= 39.93\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(0) = [(-393.51)+0-(-110.52)-(-241.83)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
$=-41.16\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = -\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus}-H_{m,0\,K}^{\ominus}}{T}\right)+\frac{\Delta H_{m,0\,K}^{\ominus}}{T}\right]$$

$$= -\frac{1}{8.314}\times\left(39.93\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}+\frac{-41.16\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 11.81$$

解之得：$K_p^{\ominus} = 1.35\times10^{5}$

29. 用配分函数计算 298 K 时，如下反应的标准平衡常数：

$$H_2(g)+I_2(g) \xlongequal{} 2HI(g)$$

已知反应的 $\Delta_r U_m^{\ominus}(0) = -8.03\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，在 298 K 时的参数如表所示，忽略电子和核的贡献。

分子	$M/(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})$	Θ_r/K	Θ_v/K
$H_2(g)$	2.0×10^{-3}	85.4	6100
$I_2(g)$	253.8×10^{-3}	0.054	310
$HI(g)$	127.9×10^{-3}	9.0	3200

【解题过程】对于反应：$H_2(g)+I_2(g) \xlongequal{} 2HI(g)$

由于反应前后分子数不变的反应，则

$$K_p^{\ominus} = \frac{f_{HI}^2}{f_{H_2}f_{I_2}}\exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

而 $\Theta_r = \dfrac{h^2}{8\pi^2 Ik}\quad \Theta_v = \dfrac{h\nu}{k}$

这里 f 为分子的总配分函数，且 $f = (q_t)'q_r q_v$

平动配分函数

$$(q_t)' = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi mkT}{Lh^2}\right)^{3/2}$$

转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$$

振动配分函数

$$q_v = \frac{\{1-\exp[-h\nu_{H_2}/(kT)]\}\{1-\exp[-h\nu_{I_2}/(kT)]\}}{\{1-\exp[-h\nu_{HI}/(kT)]\}^2}$$

$$= \frac{[1-\exp(-\Theta_{v,H_2}/T)][1-\exp(-\Theta_{v,I_2}/T)]}{[1-\exp(-\Theta_{v,HI}/T)]^2}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{f_{HI}^2}{f_{H_2}f_{I_2}}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0)}{RT}\right]$$

$$= \left(\frac{m_{HI}^2}{m_{H_2} m_{I_2}}\right)^{3/2} \times \frac{\sigma_{H_2}\Theta_{r,H_2}\sigma_{I_2}\Theta_{r,I_2}}{(\sigma_{HI}\sigma_{r,HI})} \times \frac{\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,H_2}}{T}\right)\right]\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,I_2}}{T}\right)\right]}{\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,HI}}{T}\right)\right]^2}$$

$$\times \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0)}{RT}\right)$$

$$= 182.95 \times 0.2277 \times 0.6466 \times 25.5612$$

$$= 688.5$$

30. 计算5000 K时，反应$N_2(g) = 2N(g)$的标准平衡常数。已知$N_2(g)$分子的转动特征温度$\Theta_r = 2.84$ K，振动特征温度$\Theta_v = 3\,350$ K，解离能$D = 708.35$ kJ·mol^{-1}，$N_2(g)$的电子基态是非简并的，而N原子基态的简并度为4。

【解题过程】 N是单原子，只需考虑电子和平动配分函数。

N_2分子为双原子分子，所以要考虑电子、平动、转动和振动配分函数，N_2的对称数$\sigma = 2$。

$$K_p^{\ominus} = \frac{f_N^2}{f_{N_2}} \cdot \left(\frac{kT}{p^{\ominus}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$f_N = \left(\frac{2\pi m_N kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot g_{e,0}(N) = 1.39 \times 10^{34}\ m^{-3}$$

$$f_{N_2} = \left(\frac{2\pi m_{N_2} kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{T}{2\Theta_r} \cdot \frac{1}{(1-e^{-\Theta_v/T})} \cdot g_{e,0}(N_2)$$

$$= 9.83 \times 10^{33}\ m^{-3} \times 880.28 \times 2.048 \times 1$$

$$= 1.77 \times 10^{37}\ m^{-3}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{(1.39 \times 10^{34}\ m^{-3})^2}{1.77 \times 10^{37}\ m^{-3}} \times \frac{1.38 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1} \times 5000\ K}{10^5\ Pa}$$

$$\times \exp\left(-\frac{708.35 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 5000\ K}\right)$$

$$= 0.3$$

复习题参考答案

1. 设有三个穿绿色、两个穿灰色和一个穿蓝色制服的军人一起列队，(1) 试问有多少种队形？(2) 现设穿绿色制服的军人有三种不同的肩章，可从中任选一种佩带；穿灰色制服的军人有两种不同的肩章，可从中任选一种佩带；穿蓝色制服的军人有四种不同的肩章，可从中任选一种佩带，试问有多少种队形？

答：(1) 根据附录中排组合公式(在N个物体中有S个彼此相同的，另有七个也是彼此相同的，取N个全排列，排列方式为$\frac{N!}{S!t!}$) 则$n = \frac{6!}{3!2!1!} = 60$。

(2) 因为穿绿色制服的人有三种不同的有章，则可选择的人3^3的截法，同理，灰色制服的肩章选择戴法为2^2，蓝色制服的肩章戴法为4^1，则队形排列数$n =$

第7章

$\frac{6!}{2!2!1!1!}\times 3^3\times 2^2\times 4^1=25\,920$。

2. 在公园的猴舍中陈列着三个金丝锋猴和两个长臂猿，金丝猴有红、绿两种帽子，可任意选戴一种，长臂猿可在黄、灰和黑三种帽子中选戴一种，试问在陈列时可出现多少种不同的情况，并列出计算公式。

答：解法与第1题类似，若不考虑帽子戴法，$\frac{5!}{3!2!}$ 金丝猴在帽子选择的戴法为 2^3，

长臂猿的帽子选择的戴法为 3^2。

则陈列的情况 $n=\frac{5!}{3!2!}\times 2^3\times 3^2=720$。

3. 设某分子有 0，1ε，2ε，3ε 四个能级，系统共有6个分子，试问

(1) 如果能级是非简并的，当总能量为 3ε 时，6个分子在四个能级上有几种分布方式？总的微观状态数为多少？每一种分布的热力这概率是多少？

(2) 如果 0，1ε 两个能级是非简并的，2ε 能级的简并度为6，3ε 能级的简并度为10，则有几种分布方式？总的微观状态数为多少？每一种分布的热力学概率是多少？

答：(1) 能级是非简并的，则每一个能级只与一个量子状态相对应。

在 0，1ε，2ε，3ε 四个能级级上六个分子，总能量为 3ε。

排列方式	0	1ε	2ε	3ε	总能量
1	5				3ε
2	4	1	1		3ε
3	3	3			3ε

① 则总共有3种分布方式

② 根据 $t=\frac{N!}{\prod_i N_i!}$

$t_1=\frac{6!}{1!5!}=6$ $\quad t_2=\frac{6!}{1!1!4!}=30$ $\quad t_3=\frac{6!}{3!3!}=20$

总的微观状态数为

$\Omega=t_1+t_2+t_3=56$

③ 每一种分布的热力学概率：

$P_1=\frac{t_1}{\Omega}=\frac{6}{56}=0.107$ $\quad P_2=\frac{t_2}{\Omega}=\frac{30}{56}=0.536$ $\quad P_3=\frac{t_3}{\Omega}=\frac{20}{56}=0.357$

(2) 能级是简并的，要把简并度考虑进去，由题意可知

$g_0=1; g_1=1; g_2=6; g_3=10$

① 根据(1)题所知总有3种分布方式

② 能级为简并的总的微观状态数 $t=N!\prod_i\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$

$t_1=6!\frac{1^5}{5!}\cdot\frac{10^1}{1!}=60$ $\quad t_2=6!\frac{1^4}{4!}\cdot\frac{1^1}{1!}\cdot\frac{6^1}{1!}=180$ $\quad t_3=6!\frac{1^3}{3!}\cdot\frac{1^3}{3!}=20$

总的微观状态数为

$\Omega = t_1 + t_2 + t_3 = 260$

③ 每一种分布的热力学概率

$$P_1 = \frac{t_1}{\Omega} = \frac{60}{260} = 0.231 \quad P_2 = \frac{t_2}{\Omega} = \frac{180}{260} = 0.692$$

$$P_3 = \frac{t_3}{\Omega} = \frac{20}{260} = 0.077$$

4. 混合晶体可看作在晶格点阵中，随机放置N_A个A分子和N_B个B分子组成，试证明

(1) 分子能够占据格点的花样数为：$\Omega = \dfrac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!}$

(2) 若$N_A = N_B = \dfrac{N}{2}$，利用Stirling公式证明$\Omega = 2^N$

(3) 若$N_A = N_B = 2$，利用上式计算得$\Omega = 2^4 = 16$，但实际上只能排出6种花样，这是为什么？

答：(1) 若在$N(N = N_A + N_B)$物体中，假定N个物体完全不相同的，则排列的花样数为$N!$，令其中N_A个物体相同，这N_A个物体彼此互换位置，并不能导致一种新的花样。这N_A种物体的全排列为$N_A!$同理，N_B种物体的全排列为$N_B!$当有相同物体时，排列的花样数为$\Omega = \dfrac{N!}{N_A!N_B!} = \dfrac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!}$。

(2)Stirling近似公式：当N很大时$(N \geqslant 1)$　$\ln N! = N\ln N - N$

由(1)题　$\Omega = \dfrac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$　当$N_A = N_B = \dfrac{N}{2}$时

$$\Omega = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}$$

$$\begin{aligned}\ln\Omega &= \ln N! - 2\ln\left(\frac{N}{2}\right)! \\ &= N\ln N - N - 2\left(\frac{N}{2}\ln\frac{N}{2} - \frac{N}{2}\right) \\ &= N\ln N - N\ln\frac{N}{2} \\ &= N\ln N - (N\ln N - N\ln 2) \\ &= N\ln 2\end{aligned}$$

$\Omega = 2^N$。

(3) 由(2)题中可知只有在$N \geqslant 1$的条件下才可以应用StirLing近似公式因此，$\Omega = 2^N(N \gg 1)$才能成立，所以当$N_A = N_B = 2$时，$N = N_A + N_B = 4$，不满足应用Stirling近似公式的条件，同理不可应用$\Omega = 2^N$来求算花样。

5. 欲做一个体积为1.0 m³的圆柱形铁皮筒，试用Lagrange乘因子法，求出圆柱体半径R与柱高L之间呈什么关系时，所用的铁皮最少？并计算所用铁皮的面积。

答：利用Lagrange(拉格朗日)乘因子法，圆柱半径为R，柱高为L

$V = \pi R^2 \cdot L = 1\ \mathrm{m}^3$

$S = 2\pi R^2 + 2\pi RL$

$f(R,L) = 2\pi R^2 + 2\pi RL \quad g(R,L) = \pi R^2 L - 1 = 0$

令 $F(R,L,\lambda) = f(R,L) + \lambda g(R,L) = 2\pi R^2 + 2\pi RL + \lambda(\pi R^2 L - 1)$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial R}\right)_{L,\lambda} = 4\pi R + 2\pi L + 2\pi RL\lambda = 0$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{R,\lambda} = 2\pi R + \lambda\pi R^2 = 0 \quad \text{可知 } \lambda R = -2$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{R,L} = g(R,L) = \pi R^2 L - 1 = 0$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial R}\right)_{L,\lambda} = 4\pi R + 2\pi L + 2\pi L(-2) = 0 \quad \text{可知 } L = 2R$$

所以则当圆柱的高为半径的2倍时，圆柱形铁皮筒面积最小，$S = 2\pi R^2 + 2\pi RL = 6\pi R^2$

由 $V = \pi R^2 L = \pi R^2 (2R) = 1 \quad R = 0.542\ \text{m}$

$S = 6\pi R^2 = 6\pi \times (0.542)^2 = 5.53\ \text{m}^2$

6. 设 $CO_2(g)$ 可视作理想气体，并设其各个自由度均服从能量均分原理。已知 $CO_2(g)$ 的 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.15$，试用计算的方法判断 $CO_2(g)$ 是否为线形分子。

答:如果 CO_2 为非线型分子，根据经典能量均分原理

$$C_{V,m} = \frac{1}{2}[3+3+(3n-6)\times 2]\times R = \frac{1}{2}[3+3+(3\times 3-6)\times 2]\times R = 6R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{7R}{6R} = 1.167$$

如果 CO_2 为线型分子，由能量均分原理

$$C_{V,m} = \frac{1}{2}[3+3+(3n-5)\times 2]R = \frac{1}{2}[3+3+(3\times 3-5)\times 2]\times R = 7R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} TR = 8R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.143$$

题中已知 $\gamma = 1.15$，与 CO_2 为线型分子计算的 γ 值相近，所以 CO_2 为线形分子。

7. 指出下列分子的对称数。(1)O_2；(2)CH_3Cl；(3)CH_2Cl_2；(4)C_6H_6；(5)$C_6H_5CH_3$(甲苯)；(6) 顺丁二烯；(7) 反丁二烯；(8)SF_6。

答:下列分子的对称数分别为：

(1)O_2	$\sigma = 2$
(2)CH_3Cl	$\sigma = 3$
(3)CH_2Cl_2	$\sigma = 1$
(4)C_6H_6(苯)	$\sigma = 12$
(5)$C_6H_6CH_3$(甲苯)	$\sigma = 2$
(6) 顺丁二烯	$\sigma = 2$
(7) 反丁二烯	$\sigma = 1$

(8)SF_6 $\sigma = 12$

8. 从以下数据判断某X分子的结构。(1)它是理想气体,含有n个原子;(2)在低温时,振动自由度不激发,它的$C_{p,m}$与$N_2(g)$的相同;(3)在高温时,它的$C_{p,m}$比$N_2(g)$的高 25.1 J·mol^{-1}。

答: 低温时,X分子与$N_2(g)$的$C_{p,m}$值相同,不考虑振动的贡献,则两种分子转动的自由度相同,分子构型一样,为线型分子。在高温时,它的$C_{p,m}$比$N_2(g)$高 25.1 J·mol^{-1}·K^{-1},$\frac{25.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{R}=2$,则它的振动自由度比$N_2(g)$多3个,即多一个原子。所以,X分子是三原子线型分子。

9. 请定性说明下列各种气体的$C_{V,m}$值随温度的变化规律:

T/K	298	800	2000
$C_{V,m}(He)/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	12.48	12.48	12.48
$C_{V,m}(N_2)/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	20.81	23.12	27.68
$C_{V,m}(Cl_2)/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	25.53	28.89	29.99
$C_{V,m}(CO_2)/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	28.81	43.11	52.02

答: 横向观察He(g)在不同温度的$C_{V,m}$值,发现单原子气体的$C_{V,m}$不随温度升高而发生变化;而多原子分子$N_2(g)$,$Cl_2(g)$,$CO_2(g)$的$C_{V,m}$值随温度升高而升高。

纵向比较不同温度的各种气体$C_{V,m}$的差值,发现分子中原子个数增加,则$C_{V,m}$差值增大,$C_{V,m}$值越大。

10. 在同温、同压下,根据下面的表值判断:哪种气体的$S_{m,t}$最大?哪种气体的$S_{m,r}$最大?哪种分子的振动频率最小?

分子	M_r	Θ_r/K	Θ_v/K
H_2	2	87.5	5976
HBr	81	12.2	3682
N_2	28	2.89	3353
Cl_2	71	0.35	801

答:
$$S_{m,t} = Nk\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{Nh^3}V\right]+\frac{5}{2}Nk$$
$$=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\text{K}}-\ln\frac{p}{\text{Pa}}+C\right]\text{(}C\text{ 为常数)}$$

在同温、同压条件下,N_{HBr}最大,则HBr的$S_{m,t}$最大。

$S_{m,r}=R\ln\frac{T}{\Theta_{r,\sigma}}+R$ 在同温、同压条件下,Cl_2的Θ_r最小,则Cl_2的$S_{m,r}$最大。

$\Theta_V=\frac{h\nu}{k}$ 在同温、同压条件下,Cl_2的Θ_V最小,则Cl_2的振动频率ν最小。

第 8 章　电解质溶液

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 电解质溶液
  - 电解规律 — 法拉第电解定律
  - 离子的电迁移
    - 迁移速率 —— 淌度
    - 迁移数
    - 迁移数的测定方法
      - 希托夫法
      - 界面移动法
  - 导电性质
    - 电导、比电导、摩尔电导
    - 电子的测定方法
    - 离子独立移动定律
    - 离子电导
  - 电导测定的应用
    - 电离度
    - 溶解积
    - 离子积
    - 电导滴定
    - 反应机理等
  - 离子平均活度和平均活度系数
  - 离子强度
  - 得拜—休克尔极限公式
  - 溶液理论
    - 强电解质溶液离子互吸理论
    - 强电解质溶液电导理论
  - 溶液的依数性

【本章内容小结】

1. 导电体及其分类

能导电的物质称为导电体，通常分两类：

第一类导体又称电子导体，如金属、石墨等

第二类导体又称离子导体，如电解质溶液、熔融电解质等

2. 电极

正极：电势高的极称为正极，电流从正极流向负极。

负极：电势低的极称为负极，电子从负极流向正极。

阴极：发生还原作用的极称为阴极。

阳极：发生氧化作用的极称为阳极。

在原电池中，阴极是正极；在电解池中，阴极是负极。

在原电池中，阳极是负极；在电解池中，阳极是正极。

3. Faraday 电解定律

(1) 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电荷量成正比。

$$m_B = \frac{Q}{z_+ F} M_B$$

(2) 通电于若干个电解池串联的线路中，当所取的基本粒子的荷电数相同时，在各个电极上发生反应的物质，其物质的量相同，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

$$n_B = \frac{Q}{z_+ F}$$

4. 离子电迁移的规律

向阴、阳两极迁移的正、负离子物质的量总和恰好等于通入溶液的总电量。

$$\frac{\text{阳极部物质的量的减少}}{\text{阴极部物质的量的减少}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}(Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}(Q_-)} = \frac{\text{正离子的迁移速率}(r_+)}{\text{负离子的迁移速率}(r_-)}$$

5. 离子的电迁移率

$$r_+ = u_+ \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l}\right), r_- = u_- \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l}\right),$$

$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l}\right)$为电位梯度，$u_+$，$u_-$ 称为正、负离子的电迁移率，单位 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$。

6. 离子的迁移数

把离子 B 所运载的电流与总电流之比称为离子 B 的迁移数(transference number) 用符号 t_B 表示。

$$t_B \xlongequal{\text{def}} \frac{I_B}{I}$$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{Q_+}{Q} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$$

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{r}{r_+ + r_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t = 1$$

7. **离子迁移数的测定方法**

(1) Hittorf 法：由于离子在迁移过程中，中部离子的浓度基本不变，只要分析阴极部（或阳极部）离子浓度的变化，知道离子迁移的方向和电极上发生的反应，就可以计算离子的迁移数。实验比较容易掌握，但计算稍麻烦一点。另外在计算时没有考虑水的迁移，所以用 Hittorf 法测定的迁移数称为表观迁移数。

(2) 界面移动法：只要测定在一定时间内界面迁移的距离，就能计算离子的电迁移率和离子的迁移数，但是不容易选到合适的带颜色的跟随离子。有的在可见光区无色而在紫外光区有吸收带的离子也可以作为跟随离子，但要用紫外光谱仪观测界面的移动，测定就比较麻烦。另外，影响离子迁移速率的因素较多，不容易得到清晰的界面。

(3) 电动势法：利用电极相同、电解质溶液浓度不同的浓差电池，测定其液接电势，从液接电势的计算公式也可以计算离子的迁移数。但由于影响液接电势的因素很多，液接电势数值的重复性不好，此方法用得较少。

8. **电导、电导率、摩尔电导率**

(1) 电导是电阻的倒数

$$G = \frac{1}{R}, R = \frac{U}{I}, G = \frac{I}{U}, R \propto \frac{1}{A}, G \propto \frac{A}{l}$$

电导 G 与导体的截面积成正比，与导体的长度成反比，电导的单位为 Ω^{-1} 或 S

(2) 电导率

$G = \kappa \frac{A}{l}$ 比例系数 κ 称为电导率电导率相当于单位长度、单位截面积导体的电导

电导的单位是 $S \cdot m^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

(3) 摩尔电导率

在相距为单位距离的两个平行电导电极之间，放置含有 1 mol 电解质的溶液，这时溶液所具有的电导称为摩尔电导率 Λ_m

$$\Lambda_m \overset{\text{def}}{=\!=} \kappa V_m = \frac{\kappa}{c}$$

V_m 是含有 1 mol 电解质的溶液的体积，单位为 $m^3 \cdot mol^{-1}$，c 是电解质溶液的浓度，单位为 $mol \cdot m^{-3}$。摩尔电导率的位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

9. **Kohlrausch(科尔老奇) 经验公式**

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

Λ_m^∞：无限稀释摩尔电导

β 是与电解质性质有关的常数

10. **离子独立移动定律**

德国科学家 Kohlrausch 根据大量的实验数据，发现了一个规律：在无限稀释溶液中，每种离子独立移动，不受其它离子影响，电解质的无限稀释摩尔电导率可认为是两种离子无限稀释摩尔电导率之和

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty, \Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

11. 几个有用的关系式

(1)$\Lambda_{m,+}^{\infty}+\Lambda_{m,-}^{\infty}$，对于强电解质，在浓度不太大时近似有：$\Lambda_m=\Lambda_{m,+}+\Lambda_{m,-}$

(2) $t_+=\dfrac{\Lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}\approx\dfrac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m}\quad t=\dfrac{\Lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}\approx\dfrac{\Lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$

(3)$\alpha=\dfrac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}$

(4)$\Lambda_{m,+}^{\infty}=u_+^{\infty}F,\Lambda_{m,-}^{\infty}$ 对强电解质近似有 $\Lambda_{m,+}=u_+F,\Lambda_{m,-}=u_-F$

(5)$t_+=\dfrac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m}=\dfrac{u_+F}{\Lambda_m}$

12. Ostwald 稀释定律

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}=\alpha \qquad\qquad K_c^{\ominus}=\frac{\frac{c}{c^{\ominus}}\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\mu}(\Lambda_m^{\infty}-\Lambda_m)}$$

13. 离子平均活度、离子平均活度因子和离子平均质量摩尔浓度

(1) 离子平均活度

$$a_{\pm}\xlongequal{\text{def}}(a_{H^+}a_{Cl^-})^{\frac{1}{2}}\quad \nu=\nu_++\nu_-=2$$

(2) 离子平均活度因子

$$\gamma_{\pm}\xlongequal{\text{def}}(\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-})^{\frac{1}{2}}$$

(3) 离子平均质量摩尔浓度

$$m_{\pm}\xlongequal{\text{def}}(m_{H^+}m_{Cl^-})^{\frac{1}{2}}$$

$$a_{\pm}=\gamma_{\pm}\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}$$

14. 离子强度

当浓度用质量摩尔浓度表示时，离子强度 I 等于：

$I=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{B}m_Bz_B{}^2$ 式中 m_B 是离子的真实浓度，若是弱电解质，应乘上电离度。I 的单位与 m 的单位相同。

15. Dcbyc-Hiickel 的极限定律

$$\lg\gamma_i=-Az_i^2\sqrt{I}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-A\,|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=\frac{-A\,|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$$

经典例题解析

例 1 已知 298 K 时，AgCl 的用质量摩尔浓度表示的解离平衡常数为 1.7 ×

10^{-10}，试计算 AgCl 在下述溶液中的溶解度(s)：

(1) 在纯水中。

(2) 在 0.01 mol·kg^{-1} 的 NaCl 溶液中。

(3) 在 0.01 mol·kg^{-1} 的 $NaNO_3$ 溶液中。

【思路探索】 在一定温度下，活度积 $K_{sp}^{\ominus}$ 是常数，而溶度积 K_{sp} 随活度因子的增加反而下降。二者的关系为 $K_{ap}^{\ominus}=a_{Ag^+}\cdot a_{Cl^-}=\gamma_{\pm}^2\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2=\gamma_{\pm}^2 K_{ap}$

【解题过程】 (1)AgCl 在纯水中溶解度很小，平均活度因子 $\gamma_{\pm}\approx 1$，所以 $K_{ap}^{\ominus}\approx K_{sp}$。

$$\frac{m}{m^{\ominus}}=\sqrt{K_{sp}}=\sqrt{1.7\times 10^{-10}}=1.304\times 10^{-5}$$

所以在纯水中，$s=m\times M_{AgCl}$

$$=1.304\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 143.4\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.87\times 10^{-6}$$

(2) 在 0.01 mol·kg^{-1} 的 NaCl 溶液中，离子强度 $I\approx 0.01$ mol·kg^{-1}，根据 Debye-Hucel 极限定律求平均活度因子 $\gamma_{\pm}$：

$$\lg\gamma_{\pm}=-A\times 1\times 1\times\sqrt{I}=-0.0509$$

所以

$$\gamma_{\pm}=0.8894$$

$$K_{sp}=\frac{K_{ap}^{\ominus}}{\gamma_{\pm}^2}=\frac{1.7\times 10^{-10}}{(0.8894)^2}=2.149\times 10^{-10}$$

$$\frac{m_{Ag^+}}{m^{\ominus}}=\frac{K_{ap}}{m_{Cl^-}/m^{\ominus}}=\frac{2.149\times 10^{-10}}{0.01}=2.149\times 10^{-8}$$

$$m_{Ag^+}=2.149\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$s=2.149\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 143.4\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=3.08\times 10^{-9}$$

可见在 NaCl 溶液中，由于同离子效应，AgCl 的溶解度比在纯水中要小得多。

(3) 在 0.01 mol·kg^{-1} 的 $NaNO_3$ 溶液中，离子强度 $I\approx 0.01$ mol·kg^{-1}，$\gamma_{\pm}=0.8894$，则

$$\frac{m}{m^{\ominus}}=\sqrt{K_{sp}}=\sqrt{\frac{K_{ap}}{\gamma_{\pm}}}=\sqrt{\frac{1.7\times 10^{-10}}{0.8894}}=1.466\times 10^{-5}$$

$$s=1.466\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times 143.4\times 10^{-3}\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=2.10\times 10^{-6}$$

可见在 $NaNO_3$ 溶液中，AgCl 的溶解度比在纯水中还略大，可见离子强度增大，$\gamma_{\pm}$ 变小，溶解度反而增加，这就是所谓的盐效应。

例 2 有一电导池，其电极的有效面积为 2 cm^2，电极之间的有效距离为 10 cm，在池中充以 1－1 型的电解质 MX 的溶液，浓度为 0.03 mol·dm^{-3}，用电位差为 3 V，强度为 0.003 A 的电流通电。已知 M^+ 的迁移数为 0.4，试求：

(1)MX 的摩尔电导率。

(2)M^+ 和 X^- 单个离子的摩尔电导率。

(3) 在这种实验条件下 M^+ 离子的移动速率。

【思路探索】 根据电解质溶液的电导 G，电极之间的有效距离 l 以及电极的有效面积之间的关系 $G=\kappa\dfrac{A}{l}$ 求出MX溶液的电导率 κ，然后根据 $m=\dfrac{\kappa}{c}$ 计算摩尔电导率，根据 $t_+=\dfrac{\Lambda_{m,M^+}}{\Lambda_{m,MX}}$ 以及 $t_{X^-}+t_{M^+}=1$ 代入数据计算 M^+ 和 X^- 单个离子的摩尔电导率。M^+ 的移动速率代入公式 $\gamma_+=\dfrac{\Lambda_m,M^+}{F}\cdot\dfrac{U}{l}$ 直接计算。

【解题过程】 (1) 因为 $G=\dfrac{1}{R}=\dfrac{1}{E}$，且 $G=\kappa\dfrac{A}{l}$

所以 $\kappa=G\dfrac{l}{A}=\dfrac{1}{E}\cdot\dfrac{l}{A}=\dfrac{0.003\ \text{A}}{3\ \text{V}}\times\dfrac{10\times10^{-2}\ \text{m}}{2\times10^{-4}\ \text{m}^2}=0.5\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

则 MX 的摩尔电导率为

$$\Lambda_{m,MX}=\frac{\kappa}{c}=\frac{0.5\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}}{0.03\times10^3\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}=1.67\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 由 $t_{M^+}=\dfrac{\Lambda_{m,M^+}}{\Lambda_{m,MX}}$ 可得：

$$\begin{aligned}\Lambda_{m,M^+}&=t_{M^+}\cdot\Lambda_{m,MX}\\&=0.4\times1.67\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\\&=6.68\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

又 $t_{x^-}=1-t_{M^+}=1-0.4=0.6$，$t_{x^-}=\dfrac{\Lambda_{m,X^-}}{\Lambda_{m,MX}}$，可得

$$\begin{aligned}\Lambda_{m,X^-}&=t_{x^-}\cdot\Lambda_{m,MX}\\&=0.6\times1.67\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\\&=1.00\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3)M^+ 离子的移动速率

$$\begin{aligned}r_+&=u_+\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}l}=\frac{\Lambda_{m,M^+}}{F}\cdot\frac{E}{l}\\&=\frac{6.68\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}}{96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{3\ \text{V}}{0.1\ \text{m}}\\&=2.08\times10^{-6}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\end{aligned}$$

例 3 已知 298 K、CO_2 的分压为 101 325 Pa 时，与之平衡的 1 dm^3 的水能溶解 0.826 6 dm^3 的 CO_2，设溶于水中的 CO_2 全部生成 H_2CO_3，并且 H_2CO_3 在水中仅发生一级解离，H^+ 和 HCO_3^- 在无限稀释时的离子摩尔电导率分别为 $349.7\times10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $44.5\times10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$。现有一蒸馏水在 298 K 与压力为 101 325 Pa 的空气达成平衡，空气中含有 0.050%(体积百分数) 的 CO_2，试求：(1) 此蒸馏水中 CO_2 的浓度；(2) 此蒸馏水的摩尔电导率；(3) 此蒸馏水的电导率。

【思路探索】 (1) 根据理想气体的状态方程求出水中 CO_2 的浓度，然后根据亨利定律求蒸馏水中 CO_2 的浓度。(2) 根据离子独立运动定律 $\Lambda_m^\infty=\Lambda_{m,+}^\infty+\Lambda_{m,-}^\infty$，求解蒸馏水的摩尔电导率。(3) 蒸馏水的电导率根据(2) 的计算结果直接由摩尔电导率的定义式代入数据求解。

【解题过程】 (1) 设气体均为理想气体，由亨利定律可得 $k=\dfrac{p(CO_2)}{c(CO_2)}=\dfrac{p'(CO_2)}{c'(CO_2)}$。

则当 $p'(CO_2)\doteq 101\ 325$ Pa 时，水中 CO_2 的浓度为

$$c'(CO_2)=\frac{n(CO_2)}{V(\text{水})}=\frac{p'(CO_2)(CO_2)}{RTV(\text{水})}=\left(\frac{101\ 325\times 0.826\ 6\times 10^{-3}}{8.314\times 298\times 1\times 10^{-3}}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$
$$=3.381\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

当空气中 CO_2 的分压为 $p(CO_2)=0.05\%\times 101\ 325$ Pa时，蒸馏水中 CO_2 的浓度

$$c(CO_2)=\frac{p(CO_2)c'(CO_2)}{p'(CO_2)}$$
$$=\frac{00.000\ 50\times 101\ 325\text{p}\times 3.381\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{101\ 325\ \text{Pa}}$$
$$=1.69\times 10^{-2}\ \text{m}^3$$

(2) 只考虑一级解离，H_2CO_3 的无限稀释摩尔电导率为

$$\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(HCO_3^-)$$
$$=349.7\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}+44.5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=394.2\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

对于 H_2CO_3 的一级解离反应，设解离度为 α，溶解达平衡时，各物质的浓度为

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$
$$c(1-\alpha)\qquad c\alpha\qquad c\alpha$$

H_2CO_3 的初始浓度即为 CO_2 的浓度，则

$$K^\ominus=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\left(\frac{c}{c^\ominus}\right)=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\times 1.69\times 10^{-3}=4.7\times 10^{-7}$$

可得 $\alpha=\dfrac{-0.027\ 8+\sqrt{0.027\ 8^2}+4\times 0.027\ 8}{2}=0.163\ 4$

则此蒸馏水的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(H_2CO_3)=\alpha\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)=0.153\ 4\times 394.2\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=6.047\times 10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 由(2) 中所得结果可知此蒸馏水的电导率为

$$\kappa(H_2CO_3)=c\Lambda_m(H_2CO_3)$$
$$=1.69\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times 6.047\times 10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=1.022\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

例 4 已知 25 ℃ 时，0.05 mol · dm^{-3} CH_3COOH 溶液的电导率为：3.68×10^{-2} S · m^{-1}，$\Lambda_m^\infty(H^+)=349.82\times 10^{-4}$ S · m^2 · mol^{-1}，$\Lambda_m^\infty(CH_3COO^-)=40.9\times 10^{-4}$ S · m^2 · mol^{-1}。计算在题给条件下乙酸溶液的解离度 α 及解离常数 $K^\ominus$。

【思路探索】 利用公式 $\Lambda_m^\infty=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(CHCOO^-)$，推出有题意所给条件的表达式，从而求出溶液的解度离 α，再求解度常数 $K^\ominus$。

【解题过程】 对于 CH_3COOH 的解度平衡时各物质的浓度为

$$CH_3COOH \xrightarrow{25\ ℃} H^+ + CH_3COO^-$$

$c_0 = 0.05\ mol \cdot dm^{-3}$　　0　　0

平衡　　$c_0(1-\alpha)$　　αc_0　　αc_0

$c_0 = 0.05\ mol \cdot dm^{-3}$ 的 CH_3COOH 水溶液的

$\Lambda_m = \kappa/c = 3.68 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}/(0.05 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3})$

$\quad = 7.36 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

25 ℃ 时 $\Lambda_m^\infty = \Lambda_m^\infty(H^+) + \Lambda_m^\infty(CHCOO^-)$

$\quad = (349.82 + 40.9) \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\quad = 390.72 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

因 $\alpha = \Lambda_m/\Lambda_m^\infty = 0.018\,837$

$c^\ominus = 1\ mol \cdot dm^{-3}$

所以 $K^\ominus = \dfrac{\alpha^2 c_0/c^\ominus}{1-\alpha} = \dfrac{(0.018\,84)^2 \times 0.05}{1-0.018\,84}$

例 5　浓度为 $0.001\ mol \cdot dm^{-3}$ 的 Na_2SO_4 溶液其电导率 $\kappa(Na_2SO_4) = 2.6 \times 10^{-2} S \cdot m^{-1}$。溶于上述溶液中并达饱和为止，则此溶液的电导率 $\kappa' = 7.0 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$。这两种溶液均可近似为无限稀溶液，求 $CaSO_4$ 的溶度积 K_{sp}。已知 Na^+ 和 $\frac{1}{2}Ca^{2-}$ 的无限稀离子摩尔电导率分别为 $\Lambda_m(Na^+) = 50.11 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m(\frac{1}{2}Ca^{2+}) = 59.5 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

【思路探索】　根据公式 $c(CaSO_4) = \dfrac{\kappa(CaSO_4)}{\Lambda_m^\infty(CaSO_4)}$ 以及 $K_{sp}(CaSO_4) = c(Ca^{2+}) \times c(SO_4^{2-})/(c^\ominus)^2$ 代入数据求解，不过 $\Lambda_m^\infty(CaSO_4)$ 的求取根据 Na_2SO_4 稀溶液数值求取。

【解题过程】　$\Lambda_m(CaSO_4) = \dfrac{\kappa(CaSO_4)}{c(CaSO_4)}$

因溶液很稀，$\Lambda_m(CaSO_4) \approx \Lambda_m^\infty(CaSO_4)$

$$\Lambda_m(Na_2SO_4) \approx \Lambda_m^\infty(Na_2SO_4) = \frac{\kappa(Na_2SO_4)}{c(Na_2SO_4)} \tag{1}$$

$$而\ \Lambda_m^\infty(Na_2SO_4) = 2\Lambda_m^\infty(Na^+) + \Lambda_m^\infty(SO_4^{2-}) \tag{2}$$

联解式(1)与式(2)，得

$\Lambda_m^\infty(SO_4^{2-}) = \{\kappa(Na_2SO_4)/c(Na_2SO_4)\} - 2\Lambda_m^\infty(Na^+)$

$\Lambda_m^\infty(SO_4^{2-}) = (2.6 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}/1.0\ mol \cdot m^{-3}) - 2 \times 50.11 \times 10^{-1}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\quad = 159.78 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

于是 $\Lambda_m^\infty(CaSO_4) = 2 \times \Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}Ca^{2+}) + \Lambda_m^\infty(SO_4^{2-})$

$\quad = 2 \times 59.5 \times 10^{-1}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-2} + 159 \cdot 78 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\quad = 278.78 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$c(CaSO_4) = \kappa(CaSO_4)/\Lambda_m^\infty(CaSO_4)$

$\quad = \{\kappa' - \kappa(Na_2SO_3)\}/\Lambda_m^\infty(CaSO_4)$

$= (7.0\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1} - 2.6\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1})$
$/(278.78\times10^{-1})\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$
$= 1.578\times10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$

所以 $K_{sp}(CaSO_4) = c(Ca^{2+})\times c(SO_4^{2-})/(c^{\ominus})^2$
$= (1.578\times10^{-3})\times(1.578\times10^{-3}+1\times10^{-3})$
$= 4.068\times10^{-6}$

例 6 电导池用 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 标准 KCl 溶液标定时，其电阻为 189 Ω，用 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 的氨水溶液测得其电阻值为 2 460 Ω。用下列该浓度下的摩尔电导率数据计算氨水的标准解离平衡常数。$\Lambda_m(K^+) = 73.5\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m(Cl^-) = 76.4\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-2}$，$\Lambda_m(NH_4^+) = 73.4\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m(OH^-) = 196.6\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，设活度因子均为 1。

【思路探索】 根据离子独立运动公式 $\Lambda_m^{\infty} = \Lambda_{m,+}^{\infty} + \Lambda_{m,-}^{\infty}$，摩尔电导率的定义式 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ 以及解离平衡常数代入题意所给数据直接计算。

【解题过程】 由题知，$NH_3\cdot H_2O$ 的摩尔电导率为

$\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O) = \Lambda_m(NH_4^+) + \Lambda_m(OH^-)$
$= 73.4\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1} + 196.6\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$
$= 0.027\ 0\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

又因标准 KCl 溶液的电导率为

$\kappa(KCl) = c(KCl)\Lambda_m(KCl) = c(KCl)[\Lambda_m(K^+) + \Lambda_m(Cl^-)]$
$= 0.01\ mol\cdot dm^{-3}\times(73.5+76.4)\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$
$= 0.149\ 9\ S\cdot m^{-1}$

则 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 和氨水的电导率为

$$\kappa(NH_3\cdot H_2O) = \frac{\kappa(KCl)R(KCl)}{R(NH_3\cdot H_2O)} = \frac{0.149\ 9\ S\cdot m^{-1}\times189\ \Omega}{2\ 460\ \Omega}$$
$$= 0.011\ 52\ S\cdot m^{-1}$$

则 NH_4^+ 或 OH^- 的浓度为

$$c = \frac{\kappa(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)} = \frac{0.011\ 52\ S\cdot m^{-2}}{0.027\ 0\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$
$$= 0.426\ 7\ mol\cdot m^{-3}$$
$$= 4.267\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$$

则氨水的标准解离平衡常数

$$K^{\ominus} = \frac{(c/c^{\ominus})^2}{(0.01\ mol\cdot dm^{-3-2})/c^{\ominus}}$$
$$= \frac{(4.267\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3})^2}{0.01\ mol\cdot dm^{-3} - 4.267\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}}$$
$$= 1.90\times10^{-5}$$

历年考研真题评析

例 1 **(中科院,2006 年)** 计算 293 K 时 AgCl 在 0.01 mol·kg^{-1} 的 NaCl 和 0.01 mol·kg^{-1} 的 NaCl 和 0.01 mol·kg^{-1} $NaNO_3$ 溶液中的溶解度。已知该温度下 AgCl 的活度积为 1.5×10^{-10},AgCl 摩尔质量为 143.4×10^{-3} kg·mol^{-1}。

【思路探索】 根据德拜-休克尔公式求出溶液的平均活度因子$\gamma_{\pm}$,然后根据公式 $K_{sp}=K_{ap}/\gamma^2$ 以及 K_{sp} 的定义式变形代入数据进行求解。

【解题过程】 在 0.01 mol 的 NaCl 中,离子强度为 $I=\frac{1}{2}\sum miZ_i^2=0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,由德拜-休克尔公式可得

$$\lg\gamma_{\pm}=-A\mid Z_+Z_-\mid\sqrt{I}=-0.509\times|1\times1|\times\sqrt{0.01}=-0.0509$$

$$\gamma_{\pm}=0.8894$$

$$K_{sp}=K_{ap}/\gamma_{\pm}^2=1.5\times10^{-10}/0.8894^2=1.896\times10^{-10}$$

$$\frac{m(Ag^+)}{m^{\ominus}}=\frac{K_{sp}}{m(Cl^-)/m^{\ominus}}=\frac{1.896\times10^{-10}}{0.01}=1.896\times10^{-8}$$

$$m(Ag^+)=1.896\times10^{-8}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

AgCl 溶液度 $=1.896\times10^{-8}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times143.4\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}=2.72\times10^{-9}$

在 0.01 mol·kg^{-1} 的 $NaNO_3$ 中,离子强度为 $I=0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

由德拜-休克公式,同样可得 $\gamma_{\pm}=0.8894$

$$\frac{m}{m^{\ominus}}=\sqrt{K_{sp}}=\frac{K_{ap}}{\gamma_{\pm}}=\frac{\sqrt{1.5\times10^{-10}}}{0.8894}=1.377\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

AgCl 溶解度 $=1.377\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times143.4\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}=1.98\times10^{-6}$

例 2 **(西安交通大学,2001 年)** 18 ℃ 时测得 CaF_2 饱和水溶液及配制该溶液用的蒸馏水的电导率分别为 3.8×10^{-3} S·m^{-1} 和 1.5×10^{-4} S·m^{-1},且已知 18 ℃ 时,

$$\Lambda_m^{\infty}(CaCl_2)=0.02334\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(NaCl)=0.01089\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(NaF)=0.00902\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

求 18 ℃ 时饱和 CaF 水溶液中 CaF_2 的浓度。

【解题过程】 CaF_2 的电导率为

$$\kappa_{CaF_2}=\kappa_{溶液}-\kappa_{H_2O}=3.8\times10^{-3}-1.5\times10^{-4}=3.65\times10^{-3}\ \text{s}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(CaF_2)=\Lambda_m^{\infty}(CaCl_2)+2\Lambda_m^{\infty}(NaF)-2\Lambda_m^{\infty}(NaCl)$$

$$=0.02334+2\times0.00902-2\times0.01089=0.0196\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

CaF_2 的浓度为:$c=\frac{\kappa}{\Lambda_m^{\infty}}=\frac{3.65\times10^{-3}}{0.0196}=0.1862\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

本章教材习题全解

1. 在300 K和100 kPa压力下，用惰性电极电解水以制备氢气，设所用直流电的强度为5 A，电流效率为100%。如欲获得1 m^2 $H_2(g)$，需通电多少时间？如欲获得1 m^3 $O_2(g)$，需通电多少时间？已知在该温度下水的饱和蒸气压为3565 Pa。

【思路探索】 根据理想气体状态方程 $pV=nRT$ 求得产生1 m^3 O_2 和 H_2 的物质的量，再结合法拉第定律 $Q=znF$ 求解。

【解题过程】 假设产生的 O_2 与 H_2 都是理想气体，由电解水的化学方程式 $2H_2O$ ══ $2H_2+O_2$ 可知，反应产生的 O_2 与 H_2 的物质的量是相同的，由题意知 O_2 与 H_2 的分压为：

$$p=p_{H_2}=p_{O_2}=p^{\ominus}-p_{H_2O}$$
$$=(100-3.565)\text{kPa}=96.435\ \text{kPa}$$

根据理想气体状态方程，产生的 O_2 与 H_2 的物质的量为：

$$n_{H_2}=\frac{p_{分}V_{H_2}}{RT}=n_{O_2}=\frac{p_{分}\cdot V_{H_2}}{R\cdot T}$$
$$=\frac{96.435\ \text{kPa}\times 1\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}}=38.66\ \text{mol}$$

由于电流效率为 P 为100%，对 H_2 来说 $Q=I\cdot t\cdot P=n_{H_2}\cdot z\cdot F$，则

$$t_{H_2}=\frac{38.66\times 9\,6500\times 2}{5}=1.49\times 10^6\ \text{S}\approx 414.5\ \text{h}$$

同理，$t_{O_2}=\dfrac{38.66\times 4\times 96\,500}{5}=2.98\times 10^6\text{S}\approx 829\ \text{h}$。($z$ 为4)

2. 用电解NaCl水溶液的方法制备NaOH，在通电一段时间后，得到了浓度为1.0 mol·dm^{-3} 的NaOH溶液0.6 dm^{-3}，在与之串联的铜库仑计中析出了30.4 g Cu(s)。试计算该电解电池的电流效率。

【解题过程】 由 $Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$ 及题意可知，

$$n_{电}=\frac{m_{Cu}}{\frac{1}{2}M_{Cu}}=\frac{30.4\ \text{g}}{\frac{1}{2}\times 63.5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.957\ \text{mol}$$

根据电子守恒，产生的NaOH的量应该为：$n_{理论}(\text{NaOH})=0.957\ \text{mol}$

实际上产生的NaOH的量为：$n_{实际}(\text{NaOH})=1.0\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times 0.6\ \text{dm}^3=0.6\text{mol}$

所以该电解池的电流效率 $\eta=\dfrac{n_{实际}(\text{NaOH})}{n_{理论}(\text{NaOH})}\times 100\%=\dfrac{0.6\ \text{mol}}{0.957\ \text{mol}}\times 100\%=62.7\%$

3. 用银电极来电解 $AgNO_3$ 水溶液，通电一定时间后，在阴极上有0.078 g的Ag(s)析出。经分析知道阳极部含有水23.14 g，$AgNO_3$ 0.236 g。已知原来所用溶液的浓度为每克水中溶有 $AgNO_3$ 0.007 39 g。试分别计算 Ag^+ 和 NO_3^- 的迁移数。

【思路探索】 结合电解池的相关知识，直接用离子迁移数的定义求解。即 $t=\dfrac{Q_i}{Q}$

和 $t_+ + t_- = 1$。

【解题过程】 电解前后，阳极水的含量不变，所以电解前阳极所含 Ag^+ 的物质的量为：

$$n_{前}(Ag^+) = \frac{w_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3}} = \frac{0.00739\ g\cdot g^{-1}\times 23.14\ g}{169.9\ g\cdot mol^{-1}} = 1.007\times 10^{-3}\ mol$$

由阴极析出的 Ag 的质量及阳极反应 $Ag(s) \longrightarrow Ag^+ + e^-$ 可知，

$$n(e^-) = \frac{w_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{0.078\ g}{107.9\ g\cdot mol^{-1}} = 7.229\times 10^{-4}\ mol$$

电解后，阳极所含 Ag^+ 的物质的量为：

$$n_{后}(Ag^+) = \frac{w'_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3}} = \frac{0.236\ g}{169.9\ g\cdot mol^{-1}} = 1.389\times 10^{-3}\ mol$$

Ag^+ 迁移的物质的量为：

$$\begin{aligned} n_{迁} &= n_{前}(Ag^+) - n_{后}(Ag^+) + n(e^-) \\ &= (1.007 - 1.389 + 0.7229)\times 10^{-3}\ mol \\ &= 3.409\times 10^{-4}\ mol \end{aligned}$$

则 Ag^+ 迁移数为：

$$t(Ag^+) = \frac{n_{迁}}{n(e^-)} = \frac{3.409\times 10^{-4}\ mol}{7.229\times 10^{-4}\ mol} = 0.47$$

NO_3^- 的迁移数为：

$$t(NO_3^-) = 1 - t(Ag^+) = 1 - 0.47 = 0.53$$

4. 在 298 K 时，以 Ag | AgCl 为电极，电解 KCl 的水溶液，通电前溶液中 KCl 的质量分数为 $w(KCl) = 1.4941\times 10^{-3}$，通电后在质量为 120.99 g 的阴极部溶液中 $w(KCl) = 1.9404\times 10^{-3}$，串联在电路中的银库仑计有 160.24 mg 的 Ag(s) 沉积出来，试分别求 K^+ 和 Cl^- 的迁移数。

【解题过程】 通电后，120.99 g 阴极部溶液中 H_2O 的质量为：

$$m(H_2O) = 120.99\ g - 120.99\times 1.9404\times 10^{-3}\ g = 120.76\ g$$

则通电前水中 KCl 的物质的量为

$$n_{前} = \frac{1.4941\times 10^{-3}}{1 - 1.4941\times 10^{-3}}\times 120.79\ g\times \frac{1}{74.6\ g\cdot mol^{-1}} = 2.422\times 10^{-3}\ mol$$

通电后水中 KCl 的物质的量为

$$n_{后} = \frac{120.99\ g\times 1.9404\times 10^{-3}}{74.6\ g\cdot mol^{-1}} = 3.147\times 10^{-3}\ mol$$

由阴极反应 $AgCl(s) - e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$，可知通过的电子的物质的量为

$$n(e^-) = n_{后}(Ag) = \frac{W(KCl)}{M(KCl)} = \frac{160.24\times 10^{-3}\ g}{107.9\ g\cdot mol^{-1}} = 1.485\times 10^{-3}\ mol$$

迁移的 K^+ 的物质的量为：

$$n_{迁} = n_{后} - n_{前} = 3.147\times 10^{-3}\ mol - 2.422\times 10^{-3}\ mol = 7.25\ mol$$

则 K^+ 的迁移数为：

$$t_{K^+} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{7.25\times 10^{-4}\ mol}{1.485\times 10^{-3}\ mol} = 0.49$$

Cl^- 的迁移数为：

$t_{Cl^-} = 1 - t_{K^+} = 1 - 0.49 = 0.51$

5. 在 298 K 时，用 Pb(s) 作电极电解 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，该溶液的浓度为每 1 000 g 水中含有 $Pb(NO_3)_2$ 16.64 g 当与电解池串联的银库仑计中有 0.1658 g 银沉积后就停止通电，已知阳极部溶液质量为 62.50 g，经分析含有 $Pb(NO_3)_2$ 1.151 g，试计算 Pb^{2+} 的迁移数。

【解题过程】 通电前后阳极部 H_2O 的质量不变，均为：

$$m_{H_2O} = 62.50\ g - 1.151\ g = 61.349\ g$$

通电前后，阳极部 $Pb(NO_3)_2$ 的物质的量与 Pb^{2+} 的物质的量相同。

通电前，阳极部 Pb^{2+} 的物质的量为：

$$n_{前} = \frac{S_{Pb(NO_3)_2} m_{H_2O}}{M_{Pb(NO_3)_2}} = \frac{16.64\ g \times 61.349\ g}{1\ 000\ g \times 331.22\ g \cdot mol^{-1}} = 3.082 \times 10^{-3}\ mol$$

通电后，阳极部 Pb^{2+} 的物质的量为：

$$n_{后} = \frac{W_{Pb(NO_3)_2}}{M_{Pb(NO_3)_2}} = \frac{1.151\ g}{331.22\ g \cdot mol^{-1}} = 3.475 \times 10^{-3}\ mol$$

通电后，阳极部的 Pb^{2+} 向阴极移动，电极上 $Pb—2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$，又由银库仑计上的反应 $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$，电解的 Pb^{2+} 的物质的量为：

$$n_{电} = \frac{1}{2} n_{Ag} = \frac{1}{2} \frac{W_{Ag}}{M_{Ag}} = \frac{1}{2} \times \frac{0.1658\ g}{107.9\ g \cdot mol^{-1}} = 7.68 \times 10^{-4}\ mol$$

Pb^{2+} 迁移的物质的量为：

$$\begin{aligned} n_{迁} &= n_{前} - n_{后} + n_{电} \\ &= (3.082 - 3.475 + 0.768) \times 10^{-3}\ mol \\ &= 3.750 \times 10^{-4}\ mol \end{aligned}$$

则 Pb^{2+} 的迁移数为：

$$t_{Pb^{2+}} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.75 \times 10^{-4}\ mol}{7.68 \times 10^{-4}\ mol} = 0.49$$

6. 以银为电极电解氰化银钾（KCN + AgCN）溶液时，Ag(s) 在阴极上析出，每通过 1 mol 电子的电荷量，阴极部失去 1.40 mol 的 Ag^+ 和 0.80 mol 的 CN^-，得到 0.60 mol 的 K^+。试求：

(1) 氰化银钾络合物的化学表示式 $[Ag_n(CN)_m]^{z-}$ 中 n, m, z 的值；

(2) 氰化银钾络合的中正、负离子的迁移数。

【思路探索】 设出氰化银钾络合物的化学式，利用电子电量守恒原理推出化学式的结构，再利用迁移数的定义 $t_i = \frac{Q_i}{Q}$ 及 $t_+ + t_- = 1$ 进行求解。

【解题过程】 (1) 由 Ag 电极的电极反应式：$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$，可知，通过的电子的物质的量与析出 Ag 的物质的量是相同的，则每通过 1 mol 电子的电荷量则析出 1 mol 的 Ag，所以 $[Ag_n(CN)_m]^{z-}$ 中 Ag 的物质的量为 1.4 − 1 = 0.4 mol。

而 CN^- 则迁移了 0.4 × 2 = 0.8 mol 所以

$$\frac{m}{n} = \frac{0.8\ mol}{0.4\ mol} = \frac{2}{1}$$

由此可得，$n=1, m=2, z=1$

(2) 由(1)得$[Ag_n(CN)_m]^{z-}$为$[Ag(CN)_2]^-$，又由题意可知K^+的迁移数为

$$t_{K^+}=\frac{n_{迁}}{n_{电}}=\frac{0.6\ \text{mol}}{1.0\ \text{mol}}=0.6$$

则$[Ag(CN)_2]^-$的迁移数为$t_{[Ag(CN)_2]}=1-t_{K^+}=1-0.6=0.4$

7. 在298 K时，用铜电极电解铜氨溶液，已知溶液中每1 000 g水中含$CuSO_4$ 15.96 g，NH_3 17.0 g。当有0.01 mol电子的电荷量通过以后，在103.66 g的阳极部溶液中含有$CuSO_4$ 2.091 g，NH_3 1.571 g。试求：

(1)$[Cu(NH_3)_x]^{2-}$离子中的x值；

(2) 该络合物离子的迁移数。

【思路探索】 分别求出Cu^{2+}和NH_3的迁移的物质的量，其迁移量之比即为络合离子中的两迁移数之比；再根据迁移数的定义求解络合离子的迁移数。

【解题过程】 (1) 通电前后，阳极部的含H_2O量不变，则通电前阳极部Cu^{2+}的物质的量为

$$n_{前}(Cu^{2+})=\frac{15.96\ \text{g}\times(103.66\ \text{g}-2.091\ \text{g}-1.571\ \text{g})}{159.6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 1\ 000\ \text{g}}=0.01\ \text{mol}$$

则通电前阳极部NH_3的物质的量为

$$n_{前}(NH_3)=\frac{17.0\ \text{g}\times(103.66\ \text{g}-2.091\ \text{g}-1.571\ \text{g})}{17\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times 1\ 000\ \text{g}}=0.1\ \text{mol}$$

通电后阳极部Cu^{2+}的物质的量为

$$n_{后}(Cu^{2+})=\frac{W_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}}=\frac{2.091\ \text{g}}{159.6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0131\ \text{mol}$$

通电后阳极部NH_3的物质的量为

$$n_{后}(NH_3)=\frac{W_{NH_2}}{M_{NH_3}}=\frac{1.571\ \text{g}}{17\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0924\ \text{mol}$$

由题意可知，又$Cu-2e^-\rightarrow Cu^{2+}$，则Cu电解为$Cu^{2+}$的物质的量为

$$n_{电}(Cu^{2+})=\frac{1}{2}\times 0.01\ \text{mol}=0.005\ \text{mol},$$

则迁移的Cu^{2+}的物质的量为

$$\begin{aligned}n_{电}(Cu^{2+})=n_{前}(Cu^{2+})&=n_{前}(Cu^{2+})-n_{后}(Cu^{2+})+n_{电}(Cu^{2+})\\&=0.01\ \text{mol}-0.0131\ \text{mol}+0.005\ \text{mol}\\&=0.0019\ \text{mol}\end{aligned}$$

迁移的NH_3的物质的量为

$$n_{迁}(NH_3)=n_{前}(NH_3)-n_{后}(NH_3)=0.01\ \text{mol}-0.0924\ \text{mol}=0.0076\ \text{mol}$$

$$则\ x=\frac{0.007\ 6\ \text{mol}}{0.001\ 9\ \text{mol}}=4$$

(2) 由(1)可得络合物离子的迁移数为

$$t([Cu(NH_3)_4]^{2+})=\frac{n_{迁}(Cu^{2+})}{n_{电}(Cu^{2+})}=\frac{0.001\ 9\ \text{mol}}{0.00\ 5\ \text{mol}}=0.38$$

8. 298 K时，在用界面移动法测定离子迁移数的迁移管中，首先注入一定浓度的某有色离子水溶液，然后在其上面小心地注入浓度为0.010 65 mol·dm^{-3}的HCl水溶

液，使其间形成一明显的分界面。通入 11.54 mA 的电流，历时 22 min，界面移动了 15 cm已知迁移管的内径为 1.0 cm，试求 H^+ 离子的迁移数.

【解题过程】 迁移的 H^+ 的物质的量为

$n_{迁} = c \cdot V = 0.010\,65\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1.5 \times \pi(0.05)^2\ \text{dm}^{-3} = 1.25 \times 10^{-4}\ \text{mol}$

电解的 H^+ 的物质的量为

$$n_{电} \doteq \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{11.54 \times 10^{-3} \times 22 \times 60}{1 \times 96\,500}\ \text{mol} = 1.58 \times 10^{-4}\ \text{mol}。$$

则 H^+ 的迁移数为

$$t(H^+) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{1.25 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{1.58 \times 10^{-4}\ \text{mol}} = 0.79$$

9. 在用界面移动法测定 H^+ 离子的电迁移率（淌度）时，在历时 750 s后，界面移动了 4.0 cm。已知迁移管两极之间的距离为 9.6 cm，电位差为 16.0 V，设电场是均匀的。试求 H^+ 离子的电迁移率。

【思路探索】 利用公式离子迁移率的定义 $\gamma(H^+) = U_H + \frac{dE}{dl}$ 的变形代入数据求解。

【解题过程】 电场中 H^+ 的运动速率为 $r_{H^+} = u_+ \cdot \frac{dE}{dl} = \frac{0.04\ \text{m}}{750\ \text{s}}$

$$又\frac{dE}{dl} = \frac{\Delta E}{l} = \frac{16.0\ \text{V}}{9.6 \times 10^{-2}\ \text{m}} = \frac{16.0\ \text{V}}{0.096\ \text{m}}$$

$$则\ u_+ = \frac{r(H^+)}{dE/dl} = \frac{0.04\ \text{m}}{750\ \text{s}} \times \frac{0.096\ \text{m}}{16\ \text{V}} = 3.2 \times 10^{-7}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

10. 某电导池内装有两个直径为 0.04 m并相互平行的圆形银电极，电极之间的距离为 0.12 m，若在电导池内盛满浓度为 0.1 mol · dm^{-3} 的 $AgNO_3$ 溶液，施以 20 V 电压，则所得电流强度为 0.197 6 A。试计算电导池常数、溶液的电导、电导率和 $AgNO_3$ 的摩尔电导率。

【思路探索】 根据公式 $K_{cell} = \frac{l}{A}$，电导 $G = \frac{1}{R}$，电导率 $\kappa = GK_{cell}$ 及摩尔电导率 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 溶液的电池常数为

$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{l}{\pi r^2} = \frac{0.12\ \text{m}}{3.14 \times (0.02\ \text{m})^2} = 95.54\ \text{m}^{-1}$$

溶液的电导为

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{0.197\,6\ \text{A}}{20\ \text{V}} = 9.88 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1} = 9.88 \times 10^{-3}\ \text{S}$$

溶液的电导率为

$\kappa = G \cdot K_{cell} = 9.88 \times 10^{-3}\ \text{S} \times 95.54\ \text{m}^{-1} = 0.944\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

$AgNO_3$ 的摩尔电导率为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.944\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{100\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = 9.44 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 用实验测定不同浓度 KCl 溶液的电导率的标准方法为：273.15 K 时，在(a)，(b) 两个电导池中分别盛以不同液体并测其电阻。当在(a) 中盛 Hg(l) 时，测得电阻为

0.998 95 Ω[1 Ω是273.15 K时，截面积为1.0 mm^2，长为1 062.936 mm的Hg(l)柱的电阻]。当(a)和(b)中均盛以浓度约为3 $mol \cdot dm^{-3}$的H_2SO_4溶液时，测得(b)的电阻为(a)的0.107 811倍。若在(b)中浓度为1.0 $mol \cdot dm^{-3}$的KCl溶液时，测得电阻为17 565 Ω。试求：

(1) 电导池(a)的电导池常数；

(2) 在273.15 K时，该KCl溶液的电导率。

【思路探索】 根据电导池常数$K_{cell} = \dfrac{l}{A}$，电导率$\kappa = GK_{cell}$及电阻率$\rho = RA/l$，求得K_{cell}；而一种物质的电阻率ρ是固定值，由此可推得$K_{cell,1}/K_{cell,2} = R_1/R_2$，从而求得$K_{cell,2}$，以便求得$\kappa$。

【解题过程】 (1) 已知电阻$R = \rho\dfrac{l}{A}$，电导池常数$K_{cell} = \dfrac{l}{A}$，

当$R = 1\ \Omega$时，$\rho = \dfrac{RA}{l} = \dfrac{1\times1\times10^{-6}}{1.062\ 936}\Omega\cdot m = 9.408\times10^{-7}\ \Omega\cdot m$

则电导池(a)的常数

$$K_{cell}(a) = \frac{R(a)}{\rho} = \frac{0.998\ 95\ \Omega}{9.408\times10^{-7}\Omega\cdot m} = 1.061\ 8\times10^{6}\ m^{-1}$$

(2) 由题意可知当电导池(a)与(b)中盛有相同浓度的H_2SO_4溶液时，二者电阻率相同，则$\dfrac{K_{cell}(a)}{K_{cell}(b)} = \dfrac{R(a)}{R(b)}$，

$$\begin{aligned}K_{cell}(b) &= K_{cell}(a)\frac{R(b)}{R(a)}\\ &= 1.061\ 8\times10^{6}\ m^{-1}\times0.107\ 811\\ &= 1.144\ 74\times10^{5}\ m^{-1}\end{aligned}$$

则273.15 K时，该KCl溶液的电导率为

$$\begin{aligned}\kappa_{KCl} &= GK_{cell}(b) = \frac{1}{R}K_{cell}(b)\\ &= \frac{1}{17\ 565\ \Omega}\times1.14474\times10^{5}\ m^{-1}\\ &= 6.5172\ S\cdot m^{-1}\end{aligned}$$

12. 291 K时，已知KCl和NaCl的无限稀释摩尔电导率分别为$\Lambda_m^\infty(KCl) = 1.296\ 5\times10_m^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$和$\Lambda_m^\infty(NaCl) = 1.086\ 0\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$K^+$和$Na^+$的迁移数分别为$t_{K^+} = 0.496$，$t_{Na^+} = 0.397$。试求在291 K和无限稀释时：

(1)KCl溶液中K^+和Cl^-的离子摩尔电导离；

(2)NaCl溶液中Na^+和Cl^-的离子摩尔电导率。

【思路探索】 根据离子独立运动定律公式$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$直接求解。

【解题过程】 (1) 已知$t_{K^+} = \dfrac{\Lambda_m^\infty(K^+)}{\Lambda_m^\infty(KCl)}$，则$K^+$的离子摩尔电导率

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(K^+) &= t_{K^+}\cdot\Lambda_m^\infty(KCl)\\ &= 0.496\times1.296\ 5\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\\ &= 6.43\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

又 $\Lambda_m^\infty(KCl)=\Lambda_m^\infty(K^+)+\Lambda_m^\infty(Cl^-)$，所以 Cl^- 的离子摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty(Cl^-)=\Lambda_m^\infty(KCl)-\Lambda_m^\infty(K^+)=\Lambda_m^\infty(KCl)-t_{K^+}\cdot\Lambda_m^\infty(KCl)$$
$$=1.296\,5\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}-6.43\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=6.54\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

(2) 已知 $t_{Na^+}=\dfrac{\Lambda_m^\infty(Na^+)}{\Lambda_m^\infty(NaCl)}$，则 Na^+ 的离子摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty(Na^+)=t_{Na^+}\cdot\Lambda_m^\infty(NaCl)$$
$$=0.397\times1.086\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=4.31\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

又 $\Lambda_m^\infty(NaCl)=\Lambda_m^\infty(Na^+)+\Lambda_m^\infty(Cl^-)$，所以 Cl^- 的离子摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty(Cl^-)=\Lambda_m^\infty(NaCl)-\Lambda_m^\infty(Na^+)$$
$$=1.086\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}-4.31\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=6.55\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

13. 298 K时，在某电导池中盛以浓度为0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 的KCl水溶液，测得电阻 R 为484.0 Ω。当盛以不同浓度的NaCl水溶液时测得数据如下：

$c_{NaCl}/(mol\cdot dm^{-3})$	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.005 0
R/Ω	10 910	5 494	2 772	1 128.9

已知298 K时，0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 的KCl水溶液的电导率为 $\kappa_{KCl}=0.141\,2\ S\cdot m^{-1}$。试求：

(1) NaCl水溶液在不同浓度时的摩尔电导率 $\Lambda_{m,NaCl}$；

(2) 以 $\Lambda_{m,NaCl}$ 对 $\sqrt{c}$ 作图，求NaCl的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{m,NaCl}^\infty$。

【思路探索】 根据摩尔电导 $\Lambda_m=\dfrac{\kappa}{c}$，电导率 $\kappa=GK_{cell}$ 及称尔劳乌施经验式 $\Lambda_m=\Lambda_m^\infty(1-\beta\sqrt{c})$，可推出 $\Lambda_m=\dfrac{K_{cell}}{c\cdot\kappa}$，根据此公式列出一系列的 c 和 Λ_m 的值；再利用公式 $\Lambda_m=\Lambda_m^\infty(1-\beta\sqrt{c})$ 以 Λ_m 对 $\sqrt{c}$ 作图，用外推法即可求得 Λ_m^∞。

【解题过程】 由已知数据可得电导池常数为

$$K_{cell}=\kappa(KCl)R=0.141\,2\ S\cdot m^{-1}\times484.0\ \Omega=68.34\ m^{-1}$$

则NaCl水溶液的电导率为 $\kappa(NaCl)=\dfrac{K_{cell}}{R(NaCl)}$，又由于 $\Lambda_m=\dfrac{k(NaCl)}{c}$，

则NaCl水溶液的摩尔电导率为 $\Lambda_m=\dfrac{\kappa(KCl)R(KCl)}{cR(NaCl)}$

由以上方程式计算可得不同浓度的NaCl水溶液的摩尔电导率 Λ_m，结果见下表

$c_{NaCl}/(mol\cdot dm^{-3})$	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.005 0
$\sqrt{c}(mol\cdot dm^{-3})^{1/2}$	0.022 36	0.031 62	0.044 72	0.070 71
$k/(10^{-2}\ S\cdot m^{-1})$	0.626 4	12.44	2.465	6.054
$\Lambda_m/(10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1})$	1.253	1.244	1.233	1.211

(2) 对于强电解质来说 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty(1-\beta\sqrt{c})$

Λ_m 对$\sqrt{c}$ 作图，将直线外推至 $c\to 0$，此时所得截距即为 Λ_m^∞，约为 0.012 7 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

14. 在某电导池中先后充以浓度均为 0.001 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 HCl，NaCl 和 $NaNO_3$，分别测得电阻为 468 Ω，1 580 Ω 和 1 650 Ω。已知 $NaNO_3$ 溶液的摩尔电导率为 $\Lambda_{m,NaNO_3} = 1.21\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。设这些都是强电解质，其摩尔电导率不随浓度而变。试计算：

(1) 浓度为 0.001 $mol\cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$ 溶液的电导率；

(2) 该电导池的常数 K_{cell}；

(3) 此电导池如充以浓度为 0.001 $mol\cdot dm^{-3}$ HNO_3 溶液时的电阻及该 HNO_3 溶液的摩尔电导率。

【解题过程】 (1) 由题意可得，$NaNO_3$ 溶液的电导率为

$$\begin{aligned}\kappa(NaNO_3) &= \Lambda_m(NaNO_3)\cdot c(NaNO_3)\\ &= 1.21\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\times 0.001\times10^3\ mol\cdot m^3\\ &= 1.21\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}\end{aligned}$$

(2) 该电导池的常数 $K_{cell} = R\cdot\kappa(NaNO_3)$

$$= 1\ 650\ \Omega\cdot 1.21\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1} = 19.97\ m^{-1}$$

(3) 由离子独立移动定律可得 $\Lambda_m(HNO_3) = \Lambda_m(HCl)+\Lambda_m(NaNO_3)-\Lambda_m(NaCl)$

又因 $\Lambda_\infty = \dfrac{\kappa}{c}$，且各溶液浓度相同，所以

$$\kappa(HNO_3) = \kappa(HCl)+\kappa(NaNO_3)-\kappa(NaCl)$$

$$\kappa(HCl) = \frac{K_{cell}}{R(HCl)} = \frac{19.97\ m^{-1}}{468\ \Omega} = 0.042\ 7\ S\cdot m^{-1}$$

$$\kappa(NaCl) = \frac{K_{cell}}{R(NaCl)} = \frac{19.97\ m^{-1}}{1\ 580\ \Omega} = 0.012\ 6\ S\cdot m^{-1}$$

则 HNO_3 溶液的电导率为

$$\Lambda_\infty(HNO_3) = \frac{\kappa(HNO_3)}{c} = \frac{0.042\ 2\ S\cdot m^{-1}}{0.001\times10^3\ mol\cdot m^{-3}} = 0.042\ 2\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

HNO_3 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_\infty(HNO_3) = \frac{\kappa(HNO_3)}{c} = \frac{0.042\ 2\ S\cdot m^{-1}}{0.001\times10^3\ mol\cdot m^{-3}} = 0.042\ 2\ S\cdot m^3\cdot mol^{-1}$$

HNO_3 溶液的电阻为

$$R(HNO_3) = \frac{K_{cell}}{\kappa(HNO_2)} = \frac{19.97\ m^{-1}}{0.042\ 2\ S\cdot m^{-1}} = 473.2\ \Omega$$

15. 298 K 时，测得 $SrSO_4$ 饱和水溶液的电导率为 $\kappa_{溶液} = 1.482\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$，该温度时水的电导率为 $\kappa_{H_2O} = 1.496\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$。试计算在该条件下 $SrSO_4$ 在水中的饱和溶液的浓度。

【思路探索】 将 $SrSO_4$ 饱和水溶液视为无限稀释的溶液，则有

$\Lambda_m(SrSO_4)\approx 2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}Sr^{2+}\right)+2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)$，同时也有溶液的质量近似溶剂水的质量；又可以根据摩尔电导率 $\Lambda_m = \dfrac{\kappa}{c}$ 求得 c，进而求溶解度。

【解题过程】 由题知 $SrSO_4$ 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(SrSO_4) \approx \Lambda_m^\infty(SrSO_4) = 2\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}Sr^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}SO_4^{2-})$$
$$= 2\times(59.46+79.8)\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$= 2.785\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$SrSO_4$ 溶液的电导率为

$$\kappa(SrSO_4) = \kappa_{(溶液)} - \kappa_{H_2O}$$
$$= 1.482\times10^{-2} - 1.496\times10^{-4}$$
$$= 1.467\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$$

$SrSO_4$ 在水中的饱和溶液中的浓度为

$$c(SrSO_4) = \frac{\kappa(SrSO_4)}{\Lambda_m^\infty(SrSO_4)} = \frac{1.467\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}}{2.785\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$
$$= 5.268\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$$

16. 298 K时，所用纯水的电导率为 $\kappa_{H_2O} = 1.60\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$。试计算该温度下 $PbSO_4(s)$ 饱和溶液的电导率。已知 $PbSO_4(s)$ 的溶度积为 $K_{ap}^\ominus = 1.60\times10^{-8}$，$\Lambda_{m,\frac{1}{2}Pb^{2+}}^\infty = 7.0\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^\infty = 7.98\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

【解题过程】 由题知 $PbSO_4$ 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(PbSO_4) \approx \Lambda_m^\infty(PbSO_4) = 2\Lambda_{m,\frac{1}{2}Pb^{2+}}^\infty + 2\Lambda_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^\infty$$
$$= 2\times(7.0\times10^{-3}+7.98\times10^{-3})\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$= 2.996\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

所以 $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}PbSO_4\right) = \frac{1}{2}\Lambda_m(PbSO_4) = \frac{1}{2}\times2.996\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$$= 1.5\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

又 $c(PbSO_4) = \sqrt{K_{ap}^\ominus} = 1.265\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

$$c\left(\frac{1}{2}PbSO_4\right) = 2c(PbSO_4) = 1.265\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-1}\times2$$
$$= 2.53\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$$

$$\kappa(PbSO_4) = c\left(\frac{1}{2}PbSO_4\right)\cdot\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}PbSO_4\right)$$
$$= 2.53\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}\times1.5\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$= 3.8\times10^{-3}\ S\cdot m^{-1}$$

则该温度下 $PbSO_4(s)$ 饱和溶液的电导率为

$$\kappa(溶液) = \kappa(PbSO_4) + \kappa_{H_2O}$$
$$= 3.8\times10^{-3}\ S\cdot m^{-1} + 1.6\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$$
$$= 3.96\times10^{-3}\ S\cdot m^{-1}$$

17. 291 K时，纯水的电导率为 $\kappa(H_2O) = 3.8\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$。当 $H_2O(l)$ 解离成 H^+ 和 OH^- 并达到平衡时，求该温度下 $H_2O(l)$ 的摩尔电导率、解离度和 H^+ 的浓度，已知这时水的密度为 $998.6\ kg\cdot m^{-3}$。

【思路探索】 水是无限稀释的浓度，查表可得到 H^+ 和 OH^- 的 Λ_m^∞ 值，然后利用公式摩尔电导率 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$，离子独立运动定律 $\Lambda_m = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$ 以及解离度 $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$ 进

行求解。

【解题过程】 由题知 $V_{m,H_2O}=\dfrac{1}{c_{H_2O}}=\dfrac{18\times10^3\ kg\cdot mol^{-1}}{998.6\ kg\cdot m^{-3}}$

$=1.8025\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$

则 H_2O 的摩尔电导率为

$\Lambda_m(H_2O)=\kappa\cdot V_{m,H_2O}=1.8025\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}\times3.8\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$

$=6.85\times10^{-11}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$\Lambda_m^\infty(H_2O)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)$

$=3.498\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}+1.98\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$=5.478\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

则 H_2O 的解离度 $\alpha=\dfrac{\Lambda_m(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)}=\dfrac{6.85\times10^{-11}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{5.478\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=1.25\times10^{-9}$

H^+ 的浓度为 $c_{H^+}=c_{H_2O}=\dfrac{\kappa(H_2O)}{\Lambda_{mH_2O}^\infty}=\dfrac{3.8\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}}{5.478\times10^{-1}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$

$=6.94\times10^{-5}\ mol\cdot m^{-3}$

18. 根据如下数据，求 $H_2O(l)$ 在 298 K 时解离成 H^+ 和 OH^- 并达到平衡时的解离度和离子积常数 $K_w^\ominus$，已知 298 K 时，纯水的电导率为 $\kappa(H_2O)=5.5\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(H^+)=3.498\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda\infty_m(OH^-)=1.98\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，水的密度为 $997.09\ kg\cdot m^{-3}$。

【解题过程】 由题可得 H_2O 的无限稀释摩尔电导率为

$\Lambda_m^\infty(H_2O)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)$

$=3.498\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}+1.98\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$=5.478\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

H_2O 的浓度为

$$c(H_2O)=\frac{\rho(H_2O)}{M(H_2O)}=\frac{997.09\ kg\cdot m^{-3}}{18.01\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}=55.36\times10^3\ mol\cdot m^{-3}$$

H_2O 的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(H_2O)=\frac{\kappa(H_2O)}{c(H_2O)}=\frac{5.5\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}}{55.36\times10^3\ mol\cdot m^{-3}}=9.93\times10^{-11}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

H_2O 的解离度

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)}=\frac{9.93\times10^{-11}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{5.478\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=1.812\times10^{-9}$$

H^+ 的浓度为

$$c_{H^+}=\frac{\kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)}=\frac{5.5\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}}{5.478\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$=1.004\times10^{-4}\ mol\cdot m^3=1.004\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}$

则 H_2O 的离子常数积为 $K_w^\ominus=(c_{H^+})^2=(1.004\times10^{-7})^2\ mol\cdot dm^{-2}=1.008$

19. 在 298 K 时，浓度为 $0.01\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 CH_3COOH 溶液在某电导池中测得其电阻为 2 220 Ω，已知该电导池常数为 $K_{cell}=36.7\ m^{-1}$。试求在该条件下 CH_3COOH 的解离度和解离平衡常数。

【思路探索】 根据公式离子独立运动定律 $\Lambda_m^\infty=\Lambda_{m,+}^\infty+\Lambda_{m,-}^\infty$，摩尔电导率 $\Lambda_m=\frac{\kappa}{c}=\frac{1}{c}\cdot\frac{K_{cell}}{R}$ 以及解离平衡常数 $K^\ominus$ 进行求解离度。

【解题过程】 CH_3COOH 的无限稀释摩尔电导率为

$$\Lambda_{m(H_3COOH)}^\infty=\Lambda_{m(H^+)}^\infty+\Lambda_{m(CH_3COO^-)}^\infty$$
$$=349.8\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}+40.9\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=3.907\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

CH_3COOH 溶液的电导率为

$$\kappa=\frac{K_{cell}}{R}=\frac{36.7\ m^{-1}}{2220\ \Omega}=1.65\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$$

CH_3COOH 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m=\frac{\kappa}{c}=\frac{1.65\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}}{0.01\times10^8\ mol\cdot m^{-3}}=1.65\times10^{-3}\ S\cdot m^3\cdot mol^{-1}$$

该条件下 CH_3COOH 的解离度为：

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}=\frac{1.65\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{3.907\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=0.042$$

CH_3COOH 溶液的解离平衡常数为

$$K_a^\ominus=\frac{\alpha^2c}{(1-\alpha)c^\ominus}=\frac{0.042\,2^2\times0.01\ mol\cdot dm^{-3}}{(1-0.042\,2)\times1\ mol\cdot dm^{-3}}=1.86\times10^{-5}$$

20. 画出下列电导滴定的示意图

(1) 用 NaOH 滴定 C_6H_5OH；

(2) 用 NaOH 滴定 HCl；

(3) 用 $AgNO_3$ 滴定 K_2CrO_4；

(4) 用 $BaCl_2$ 滴定 Tl_2SO_4。

【解题过程】 电导变化与溶液中离子有关，以电导 G 或电导率为纵坐标，所用滴定液体积为横坐标，则电导滴定的示意图如图 8-1 所示

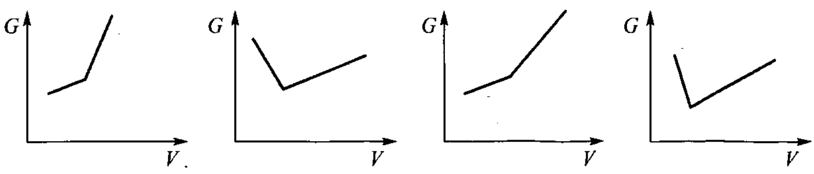


图 8-1

21. 298 K 时，在某一电导池中充以浓度为 $0.01\ mol\cdot dm^{-3}$，电导率为 $0.141\,14\ S\cdot m^{-1}$ 的 KCl 溶液，测得其电阻为 525 Ω。若在该电导池内充以 $0.10\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液时，测得电阻为 2 030 Ω，已知此时所用水的电导率为 $2.0\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$。试求：

(1) 该 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的解离度；

(2) 若该电导池内充以纯水时的电阻值。

【思路探索】 根据公式摩尔电导率 $\Lambda_m=\frac{\kappa}{c}$，电导 $G=\frac{1}{R}=\kappa\frac{A}{l}$，解离度 $\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

以及离子运动定律公式 $\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$，代入数据直接进行求解。

【解题过程】 (1)$NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的电导池常数为

$$K_{cell} = \kappa(KCl) \cdot R(KCl) = 0.141\ 14\ S \cdot m^{-1} \times 525\ \Omega = 74.10\ m^{-1}$$

$NH_3 \cdot H_2O$ 的无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned}\Lambda_{m(NH_3 \cdot H_2O)}^\infty &= \Lambda_{m(OH^-)}^\infty + \Lambda_{m(NH_4^+)}^\infty \\ &= 1.98 \times 10^{-7}\ S^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1} + 73.4 \times 10^{-4}\ S^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ &= 2.714 \times 10^{-2}\ S^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的电导率为

$$\kappa(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{74.10\ m^{-1}}{2\ 030\ \Omega} = 3.65 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$$

$NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_{m(NH_3 \cdot H_2O)} = \kappa/c = \frac{3.65 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}}{0.1 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}} = 3.65 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$NH_3 \cdot H_2O$ 的解离度为

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{3.65 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{2.714 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 1.345 \times 10^{-2}$$

(2) 由(1) 所得结果可知

$$R(H_2O) = \frac{\kappa(H_2O)}{K_{cell}(H_2O)} = \frac{74.10\ m^{-1}}{2 \times 10^{-4}\ S \cdot m^{-1}} = 3.705 \times 10^5\ \Omega$$

22. 298 K时，已知：$\Lambda_m^\infty(NaCl) = 1.086 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(NaOH) = 2.172 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 和 $\Lambda_m^\infty(NH_4Cl) = 1.298 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$；又已知 $NH_3 \cdot H_2O$ 在浓度为 $0.1\ mol \cdot dm^{-3}$ 时的摩尔电导率 $\Lambda_m = 3.09 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，浓度为 $0.01\ mol \cdot dm^{-3}$ 时的摩尔电导率为 $\Lambda_m = 9.62 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，试根据上述数据求 $NH_3 \cdot H_2O$ 的两种不同浓度溶液的解离度和解离常数。

【思路探索】 利用离子独立运动公式 $\Lambda_m^\infty(NH_3 \cdot H_2O) = \Lambda_m^\infty(NH_4^+) + \Lambda_m^\infty(OH^-)$，推出有已知条件的表达式，进而根据公式 $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$ 求出解离度 α，再根据 α 求出解离常数 K。

【解题过程】 $NH_3 \cdot H_2O$ 的无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(NH_3 \cdot H_2O) &= \Lambda_m^\infty(NaOH) + \Lambda_m^\infty(NH_4Cl) - \Lambda_m^\infty(NaCl) \\ &= 2.172 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} + 1.298 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ &\quad - 1.086 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \\ &= 2.384 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

(a) 当 $NH_3 \cdot H_2O$ 的浓度为 $0.1\ mol \cdot dm^{-3}$ 时，其解离度为

$$\alpha_1 = \frac{\Lambda_m(NH_3 \cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3 \cdot H_2O)} = \frac{3.90 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{2.384 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 0.013$$

其解离常数为

$$K_1^\ominus = \frac{\alpha_1^2 c(NH_3 \cdot H_2O)}{(1-\alpha_1)c^\ominus} = \frac{0.013^2 \times 0.1\ mol \cdot dm^{-3}}{(1-0.013) \times 1\ mol \cdot dm^{-3}} = 1.71 \times 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$$

(b) 当 $NH_3 \cdot H_2O$ 的浓度为 $0.01\ mol \cdot dm^{-3}$ 时，其解离度为

$$\alpha_2=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{9.62\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{2.384\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=0.0404$$

其解离常数为

$$K_2^\ominus=\frac{\alpha_2^2c(NH_3\cdot H_2O)}{(1-\alpha_2)c^\ominus}=\frac{0.0404^2\times0.01\ mol\cdot dm^{-3}}{(1-0.0404)\times1\ mol\cdot dm^{-3}}=1.70\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$$

23. 291 K时，在一电场梯度为1 000 $V\cdot m^{-1}$ 的均匀电场中，分别放入含 H^+，K^+，Cl^- 的稀溶液，试求各个离子的迁移速率，已知各溶液中离子的摩尔电导率分别为：

离子	H^+	K^+	Cl^-
$\Lambda_m/(10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1})$	27.8	4.8	4.9

【思路探索】 根据公式 $r=U\cdot\frac{dE}{dl}$，其中 $U=\frac{\Lambda_m^\infty}{F}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 已知 $\Lambda_m=A\cdot e\cdot u_m{}^+=F\cdot u_m{}^+$

则 $r_m{}^+=u_m{}^+\cdot dE/dl=\frac{\Lambda_m}{F}dE/dl$

由此可得 H^+ 的迁移速率为

$$r(H^+)=\frac{\Lambda_m(H^+)}{96\ 500}dE/dl$$
$$=\frac{27.8\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{96\ 500\ c\cdot mol^{-1}}\times1\ 000\ V\cdot m^{-1}$$
$$=2.88\times10^{-4}\ m\cdot S^{-1}$$

K^+ 的迁移速率为

$$r(K^+)=\frac{\Lambda_m(K^+)}{F}dE/dl$$
$$=\frac{4.8\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{96\ 500\ c\cdot mol^{-1}}\times1\ 000\ V\cdot m^{-1}$$
$$=4.974\times10^{-5}\ m\cdot S^{-1}$$

Cl^- 的迁移速率为

$$r(Cl^-)=\frac{\Lambda_m(Cl^-)}{F}dE/dl$$
$$=\frac{4.9\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{96\ 500\ c\cdot mol^{-1}}\times1\ 000\ V\cdot m^{-1}$$
$$=5.078\times10^{-5}\ m\cdot S^{-1}$$

24. 分别计算下列各溶液的离子强度，设所有电解质的浓度均为0.025 $mol\cdot kg^{-1}$；
(1)NaCl； (2)$MgCl_2$ (3)$CuSO_4$； (4)$LaCl_3$；
(5)NaCl 和 $LaCl_3$ 的混合溶液，浓度各为0.025 $mol\cdot kg^{-1}$.

【思路探索】 根据离子强度的定义式 $I=\frac{1}{2}\sum_i m_iz_i^2$ 代入数据直接进行求解。

【解题过程】 已知离子强度的定义式为 $I=\frac{1}{2}\sum_B m_Bz_m^2$

则(1) $I(NaCl)=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2=\frac{1}{2}(0.025+0.025)mol\cdot kg^{-1}=0.025\ mol\cdot kg^{-1}$

(2)$I(\text{MgCl}_2)=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2=\frac{1}{2}(0.025\times 2^2+0.025\times 2\times 1^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$=0.075\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(3)$I(\text{CuSO}_4)=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2=\frac{1}{2}(0.025\times 2^2+0.025\times 2^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$=0.10\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(4)$I(\text{LaCl}_3)=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2=\frac{1}{2}(0.025\times 3^2+0.025\times 3\times 1^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$=0.15\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(5)$I(\text{NaCl}+\text{LaCl}_3)=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2$

$=\frac{1}{2}(0.025\times 1^2+0.025\times 1^2+0.025\times 3^2+0.075\times 1^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$=1.75\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

25. 分别计算下列四个溶液的离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$、离子平均活度 $a_\pm$ 以及电解质的活度 a_B，浓度均为 0.01 mol·kg^{-1}：

(1)$\text{NaCl}(\gamma_\pm=0.904)$；　　(2)$\text{K}_2\text{SO}_4(\gamma_\pm=0.715)$；

(3)$\text{CuSO}_4(\gamma_\pm=0.444)$；　　(4)$\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6](\gamma_\pm=0.571)$.

【思路探索】 根据强电解质的离子平均活度 $\alpha\pm\xlongequal{\text{def}}\nu_\pm\frac{m_\pm}{m^\ominus}$，离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 的定义式 $m_\pm\xlongequal{\text{def}}(m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$，以及电解质的活度 $a_B=a_+^{\nu_+}+a^{\nu_-}=a_\pm^\nu$ 直接求解。

【解题过程】 (1)NaCl 的离子平均质量摩尔浓度为

$m_\pm(\text{NaCl})=(m_+^{\nu_+}\cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}=(\nu_+^{\nu_+}\cdot\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}m_B$

$=(1^3\times 1^1)^{\frac{1}{2}}\times 0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^-1$

$=1.414\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

NaCl 的离子平均活度为

$$a_\pm(\text{NaCl})=\frac{\nu_\pm\cdot m_\pm(\text{NaCl})}{m^\ominus}=\frac{0.904\times 1.414\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}=1.278\times 10^{-2}$$

NaCl 的活度为

$a_B(\text{NaCl})=[a_\pm(\text{NaCl})]^\nu=(1.278\times 10^{-2})^2=1.634\times 10^{-4}$

(2)K_2SO_4 的离子平均质量摩尔浓度为

$m_\pm(\text{K}_2\text{SO}_4)=(m_+^{\nu_+}\cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}=(\nu_+^{\nu_+}\cdot\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}\cdot m_B$

$=(2^2\cdot 1)^{\frac{1}{3}}\times 0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$=1.587\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

K_2SO_4 的离子平均活度为

$$a_\pm(\text{K}_2\text{SO}_4)=\frac{\nu_\pm\cdot m_\pm(\text{K}_2\text{SO}_4)}{m^\ominus}=\frac{0.715\times 1.587\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}=1.135\times 10^{-2}$$

K_2SO_4 的离子平均活度为

$a_B(\text{K}_2\text{SO}_4)=[a_\pm(\text{K}_2\text{SO}_4)]^\nu=(1.135\times 10^{-2})^3=1.462\times 10^{-6}$

(3)$CuSO_4$ 的离子平均质量摩尔浓度为

$$m_{\pm}(CuSO_4)=(\nu_+^{\nu_+}\cdot\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}m_B=(1^1\times 1^1)^{\frac{1}{2}}\times 0.01\ mol\cdot kg^{-1}=0.01\ mol\cdot kg^{-1}$$

$CuSO_4$ 的离子平均活度为

$$a_{\pm}(CuSO_4)=\frac{\gamma_{\pm}\cdot m_{\pm}(CuSO_4)}{m^{\ominus}}=\frac{0.444\times 0.01\ mol\cdot kg^{-1}}{1\ mol\cdot kg^{-1}}=4.44\times 10^{-3}$$

$CuSO_4$ 的离子平均活度为

$$a_B(CuSO_4)=[a_{\pm}(CuSO_4)]^{\nu}=(4.44\times 10^{-3})^2=1.971\times 10^{-5}$$

(4)$K_3[Fe(CN)_6]$ 的离子平均质量摩尔浓度为

$$m_{\pm}(K_3[Fe(CN)_6])=(\nu_+^{\nu_+}\cdot\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}m_B$$
$$=(3^3\cdot 1)^{\frac{1}{4}}\times 0.01\ mol\cdot kg^{-1}$$
$$=2.280\times 10^{-2}\ mol\cdot kg^{-1}$$

$K_3[Fe(CN)_6]$ 的离子平均活度为

$$a_{\pm}(K_3[Fe(CN)_6])=\frac{\gamma_{\pm}\cdot m_{\pm}(K_2[Fe(CN)_6])}{m^{\ominus}}$$
$$=\frac{0.571\times 2.28\times 10^{-2}mol\cdot kg^{-1}}{1\ mol\cdot kg^{-1}}$$
$$=1.302\times 10^{-2}$$

$K_3[Fe(CN)_6]$ 的离子平均活度为

$$a_B(K_3[Fe(CN)_6])=[a_{\pm}(K_3[Fe(CN)_6])]^{\nu}=(1.302\times 10^{-2})^4=2.870\times 10^{-8}$$

26. 有下列不同类型的电解质:①HCl,②$MgCl_2$,③$CuSO_4$,④$LaCl_3$,⑤$Al_2(SO_4)_3$,设它们都是强电解质,当它们的溶液质量摩尔浓度都是 0.025 $mol\cdot kg^{-1}$ 时,试计算各种溶液的:

(1) 离子强度 I;

(2) 离子平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}$;

(3) 用 Debye－Huckel 极限公式计算离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$;

(4) 电解质的离子平均活度 $a_{\pm}$ 和电解质的活度 a_B。

【思路探索】 利用离子强度的定义 $I=\frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$ 及离子平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}=(m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ 代入数据直接进行求解。

【解题过程】 (1) 由题可得,

$$I(HCl)=\frac{1}{2}\sum m_B z_B^2=\frac{1}{2}\times 0.025\times(1+1)mol\cdot kg^{-1}=0.025\ mol\cdot kg^{-1}$$

同理可得

$I(MgCl_2)=0.075\ mol\cdot kg^{-1}$

$I(CuSO_4)=0.10\ mol\cdot kg^{-1}$

$I(LaCl_3)=0.15\ mol\cdot kg^{-1}$

$I(Al_2(SO_4)_3)=0.375\ mol\cdot kg^{-1}$

(2) 由题可得,

$$m_{\pm}(HCl)=[\nu_+^{\nu_+}(HCl)\cdot\nu_-^{\nu_-}(HCl)]^{\frac{1}{\nu}}m_B=m_B=0.025\ mol\cdot kg^{-1}$$

同理可得

$m_{\pm}(MgCl_2) = \sqrt[3]{4}m_B = 0.039\ 7\ mol \cdot kg^{-1}$

$m_{\pm}(CuSO_4) = m_B = 0.025\ mol \cdot kg^{-1}$

$m_{\pm}(LaCl_3) = \sqrt[4]{27}m_B = 0.057\ 0\ mol \cdot kg^{-2}$

$m_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) = \sqrt[5]{108}m_B = 0.063\ 8\ mol \cdot kg^{-1}$

(3) 由 Debye－Huckel 公式可得：

$$\begin{aligned}\lg\gamma_{\pm}(HCl) &= -A\,|z_+z_-|\sqrt{I(HCl)} \\ &= -0.509(mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |1\times(-1)| \times \sqrt{0.025\ mol \cdot kg^{-1}} \\ &= -0.080\ 48\end{aligned}$$

则 $\gamma_{\pm}(HCl) = 0.831$

同理可得

$\lg\gamma_{\pm}(MgCl_2) = 0.279$　　$\gamma_{\pm}(MgCl_2) = 0.526$

$\lg\gamma_{\pm}(CuSO_4) = 0.644$　　$\gamma_{\pm}(CuSO_4) = 0.227$

$\lg\gamma_{\pm}(LaCl_3) = 0.591$　　$\gamma_{\pm}(LaCl_3) = 0.256$

$\lg_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) = 1.870$　　$\gamma_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) = 0.013\ 5$

(4) 由题可得，离子的平均活度

$$a_{\pm}(HCl) = \frac{\gamma_{\pm}(HCl) \cdot m_{\pm}(HCl)}{m^{\ominus}} = \frac{0.831 \times 0.025\ mol \cdot kg^{-1}}{1.0\ mol \cdot kg^{-1}} = 0.020\ 8$$

电解质的活度 $a_B(HCl) = [a_{\pm}(HCl)]^{\nu} = (0.0208)^2 = 4.316 \times 10^{-4}$

同理可得

$a_{\pm}(MgCl_2) = 0.0209$　　$a_B(MgCl_2) = 9.129 \times 10^{-6}$

$a_{\pm}(CuSO_4) = 5.675 \times 10^{-3}$　　$a_B(CuSO_4) = 3.221 \times 10^{-5}$

$a_{\pm}(LaCl_3) = 1.459 \times 10^{-2}$　　$a_B(LaCl_3) = 4.531 \times 10^{-8}$

$a_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) = 8.613 \times 10^{-4}$　　$a_B(Al_2(SO_4)_3) = 4.740 \times 10^{-16}$

27. 试用 Debye－Huckel 修正公式计算 298 K 时质量摩尔浓度为 0.001 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液的平均活度因子(已知实验值为 0.808)。

【思路探索】 利用离子强度的定义式 $I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$ 及德拜－休克尔公式 $\lg\gamma_{\pm} = -A\,|Z_+Z_-|\sqrt{I}$ 代入数据直接进行求解。

【解题过程】 由题知，溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B \cdot z_B^2 = \frac{1}{2}(3\times1^2 + 1\times3^2)\times0.001\ mol \cdot kg^{-1} = 0.006\ mol \cdot kg^{-1}$$

298 K 时，$A = 0.509(mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}$，离子半径与 β 的积 $\alpha \cdot \beta \approx 1$，则

$$\lg\gamma_{\pm} = \frac{-A\,|z_+ \cdot z_-|\sqrt{I}}{1+\alpha\beta\sqrt{I}} = -\frac{0.509\times|1\times(-3)|\times\sqrt{0.006}}{1+\sqrt{0.006}} = -0.109\ 8$$

由此可得 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液的平均活度因子为 $\gamma_{\pm} = 0.777$

28. 在 298 K 时，某溶液含 $MgCl_2$ 和 $ZnSO_4$ 的质量摩尔浓度均为 0.002 $mol \cdot kg^{-1}$。试用 Debye－Huckel 极限公式求 $ZnSO_4$ 的离子平均活度因子。

【解题过程】 由题知，溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2}\sum_{B} m_B \cdot z_B^2$$
$$= \frac{1}{2}[(1\times 2^2 + 2\times 1^2)0.002 + (1\times 2^2 + 1\times 2^2)\times 0.002]\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$= 0.014\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

298 K 时，$A = 0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$，则

$$\lg\gamma_{\pm}(ZnSO_4) = -A\mid z_+ z_-\mid\sqrt{I}$$
$$= -0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times\mid 2\times(-2)\mid\times\sqrt{0.014\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$
$$= -0.2409$$

由此可得 $ZnSO_4$ 的平均活度因子为 $\gamma_{\pm}(ZnSO_4) = 0.5742$

29. 298 K 时，$CO_2(g)$ 饱和水溶液的电导率为 $1.87\times 10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$，已知该温度下纯水的电导率为 $6.0\times 10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$，假定只考虑碳酸的一级解离，并已知该解离常数 $K_1^{\ominus} = 4.31\times 10^{-7}$。试求 $CO_2(g)$ 饱和水溶液的浓度。已知 $\Lambda_{m,H^+}^{\infty} = 3.498\times 10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_{m,HCO_3^-}^{\infty} = 4.45\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

【解题过程】 由题可设 H_2CO_3 饱和水溶液的浓度与 $CO_2(g)$ 饱和水溶液的浓度相同，均为 c，只考虑一级解离，由题可得 H_2CO_3 的无限稀释摩尔电导率为

$$\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3) = \Lambda_m^{\infty}(H^+) + \Lambda_m^{\infty}(HCO_3^-)$$
$$= 3.4982\times 10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1} + 4.448\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$= 3.943\times 10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

H_2CO_3 的电导率为

$$\kappa(H_2CO_3) = \kappa_{溶液} - \kappa(H_2O)$$
$$= 1.87\times 10^{-4}\ S\cdot m^{-1} - 6.0\times 10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$$
$$= 1.81\times 10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$$

又因 $\Lambda_{m(H_2CO_3)} = \dfrac{\kappa(H_2CO_3)}{c}$，而 $\alpha = \dfrac{\Lambda_{m(H_2CO_3)}}{\Lambda_{m(H_2CO_3)}^{\infty}}$，

所以 $\alpha = \dfrac{\kappa(H_2CO_3)}{\Lambda_{m(H_2CO_3)}^{\infty}\cdot c} = \dfrac{1.81\times 10^{-4}\ S\cdot m^{-1}}{3.943\times 10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\cdot c} = \dfrac{4.59\times 10^{-3}\ mol\cdot m^{-3}}{c}$

由 $K_1^{\ominus} = \dfrac{c/c^{\ominus}\times\alpha^2}{1-\alpha} = \dfrac{c\cdot\alpha\times\alpha}{1-\alpha} = \dfrac{4.59\times 10^{-3}\cdot\alpha}{1-\alpha} = 4.31\times 10^{-7}$，

可得 $\alpha = 9.39\times 10^{-5}$

则 $CO_2(g)$ 饱和水溶液的浓度为 $c = 48.88\ mol\cdot m^{-3} = 4.888\times 10^{-2}\ mol\cdot dm^{-3}$

30. 在 298 K 时，醋酸(HAc)的解离平衡常数为 $K^{\ominus} = 1.8\times 10^{-3}$，试计算在下列不同情况下醋酸在质量摩尔浓度为 $1.0\ mol\cdot kg^{-1}$ 时的解离度。

(1) 设溶液是理想的，活度因子均为 1。

(2) 用 Debye－Huckel 极限公式计算出 $\gamma_{\pm}$ 的值，然后再计算解离度。设未解离的 HAc 的活度系数为 1。

【解题过程】 (1) 醋酸是一种弱酸，其解离平衡为：

$t = 0$	$HAc \rightleftharpoons$	$H^+ +$	Ac^-
	m	0	0
$t = t_e$	$m(1-\alpha)$	$m\alpha$	$m\alpha$

$$K_\alpha^\ominus = \frac{\alpha^2 \frac{m}{m^\ominus}}{1-\alpha}$$

醋酸的解离度很小，解离的醋酸占醋酸总量的比例很小，基本可以忽略不计。基于此，上式可简化为 $K_\alpha^\ominus = \dfrac{\alpha^2 \frac{m}{m^\ominus}}{1-\alpha} \approx \alpha^2 \times 1.0 = 1.8 \times 10^{-5}$

由此求得：$\alpha = 4.243 \times 10^{-3}$

(2) 电离的醋酸、H^+ 和 Ac^- 之间存在如下关系：m_{HAC} 电离 $= m_{H^+} = m_{AC^-}$

由(1)式可知，H^+ 和 AC^- 的质量摩尔浓度为 4.243×10^{-3} mol·kg^{-1}，其离子强度与质量摩尔浓度相等，即 $I = 4.243 \times 10^{-3}$ mol·kg^{-1}。

根据 Debye－Huckel 极限公式：

$$\begin{aligned}\lg\gamma_{\pm,HAC} &= -A \mid z_+ z_- \mid \sqrt{I} \\ &= -0.509 \times \mid 1 \times (-1) \mid \times \sqrt{4.243 \times 10^{-3}} \\ &= -3.316 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

$\gamma_{\pm,HAC} = 0.926$

$$K_m^\ominus = \frac{a_{m,H^2} \cdot a_{m,AC}}{a_{m,HAC}} = \frac{\gamma_+ \frac{m_{H^+}}{m^\ominus} \cdot \gamma_- \frac{m_{AC^-}}{m^\ominus}}{1.0}$$

设 $m_{AC^-} = m_{H^+} = m$，则上式变为

$$1.8 \times 10^{-5} = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2 = (0.926)^2 \times \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

由此求得：$\dfrac{m}{m^\ominus} = 4.582 \times 10^{-3}$

醋酸的质量摩尔浓度为 1.0 mol·kg^{-1}，所以

$$\alpha = \frac{m}{m_{HAC}} = \frac{4.582 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}} = 4.582 \times 10^{-3}$$

31. 电解质溶液的浓度和离子所带的电荷对平均活度因子都是有影响的。用 Debye－Huckel 极限公式计算下列强电解质 NaCl，$MgCl_2$ 和 $FeCl_3$，在质量摩尔浓度分别为 1.0×10^{-4} mol·kg^{-1} 和 5.0×10^{-4} mol·kg^{-1} 时的离子平均活度因子。

【解题过程】 NaCl、$MgCl_2$、$FeCl_3$ 电离后的阳离子 Na^+、Mg^{2+}、Fe^{3+} 分别带 1，2，3 个正电荷，在浓度相同条件下，三种溶液的离子强度不同，其中 NaCl 的离子强度最小，$FeCl_3$ 的离子强度最大，而 NaCl 的平均活度因子最大。

当质量摩尔浓度均为 1.0×10^{-4} mol·kg^{-1} 时：

$$I_{NaCl} = \frac{1}{2}\sum^{B} m_B z_B^2 = m_B = 1.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

同理，

$$I_{MgCl_2} = 3m_B = 3.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I_{AlCl_3} = 6m_B = 6.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

根据 Debye－Huckel 极限公式：

$$\lg\gamma_{\pm,NaCl} = -A \mid z_+ z_- \mid \sqrt{I}$$

$=-0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times|1\times(-1)|\times\sqrt{1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$=-5.09\times10^{-3}$

$\gamma_{\pm,\text{NaCl}}=0.988\ 3$

同理可求：$\gamma_{\pm,\text{MgCl}_2}=0.960\ 2$

$\gamma_{\pm,\text{AlCl}_3}=0.917\ 5$

32. 在298 K时，$PbCl_2$在纯水中形成的饱和溶液质量摩尔浓度为$0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。试计算$PbCl_2$在$0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的NaCl溶液中形成饱和溶液的质量摩尔溶液。

(1) 不考虑活度因子的影响，即设$\gamma_{\pm}=1$。

(2) 用Debye－Huckel极限公式计算$PbCl_2$的$\gamma_{\pm}$后，再求其饱和溶液的质量摩尔浓度(计算中可做合理的近似)。

【解题过程】 $PbCl_2$在纯水饱和溶液的溶度积$K_{ap}^{\ominus}$为：

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{\text{Pb}^{2+}}\cdot a_{\text{Cl}^-}^2=\left(\gamma_+\frac{m_{\text{Pb}^{2+}}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_-\frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}}\right)^2=\gamma_{\pm}^3\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

根据题意，$\gamma_{\pm}=1$，则

$K_{ap^+}^{\ominus}=1\times0.01\times(2\times0.01)^2=4\times10^{-6}$

$PbCl_2$在$0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl中活度因子的活度影响不考虑时，设饱和溶液质量摩尔浓度为m'，则

$$K_{ap}^{\ominus}=\gamma_{\pm}^3\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2m}{m^{\ominus}}\right)^2=\left(\frac{m'}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2m'}{m^{\ominus}}+0.1\right)^2=4\times10^{-6}$$

m远小于NaCl电离出的Cl^-的浓度$0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，上式可简化为

$$\left(\frac{m'}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2m'}{m^{\ominus}}+0.1\right)^2=\left(\frac{m'}{m^{\ominus}}\right)(0.1)^2=4\times10^{-6}$$

故$m=4\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，可见，同离子效应降低了$PbCl_2$的溶解度。

(2) 当考虑活度因子的影响时，溶液离子强度$I=3\text{m}=0.03\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$\lg\gamma_{\pm,\text{PbCl}_2}=-0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times|2\times(-1)|\times\sqrt{0.03\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$=-0.176\ 3$

由此可得$\gamma_{\pm,\text{PbCl}_2}=0.666$

根据Debye－Huckel极限公式：

设饱和溶液质量摩尔浓度为m''，$PbCl_2$在纯水中溶解度为：

$$K_{ap}^{\ominus}=\gamma_{\pm}^3\left(\frac{m_{\text{Pb}^{2+}}}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}}\right)^2=(0.477)^3$$

$$\times\left(\frac{m''}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2m''}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{2m''+0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$\approx(0.477)^3\times\left(\frac{m''}{m^{\ominus}}\right)(0.1)^2=1.82\times10^{-6}$$

由此可得$m=1.089\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

33. 试根据debye－Huckel极限公式，计算298 K时$AgBrO_3$在下列溶液中所形成饱和溶液的质量摩尔浓度。已知在该温度下，$AgBrO_3$的溶度积$K_{ap}^{\ominus}=a_+\cdot a_-=5.77\times10^{-5}$(计算中可做合理的近似)。

(1) 在纯水中；

(2) 在 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 $KBrO_3$ 溶液中。

【思路探索】 由于溶解度 $S=M\cdot m$，因此利用溶度积 $K_{sp}^{\ominus}=a_{+}\cdot a_{-}$，离子强度定义式 $I=\frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$ 以及德拜-休克尔极限公式 $\lg\gamma_{\pm}=-A\mid z_{+}z_{-}\mid\sqrt{I}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 $AgBrO_3$ 的溶度积

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m_1^+}\cdot a_{m_1^-}=\left(\gamma_{\pm}\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$AgBrO_3$ 在纯水中溶解度较小，平均活度因子可近似看作 1，故

$$K_{ap}^{\ominus}\approx\left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$\begin{aligned}m_{+}=m_{-}=m_{\pm}&=m^{\ominus}\sqrt{K_{ap}^{\ominus}}\\&=1.0\ mol\cdot kg^{-1}\times\sqrt{5.77\times10^{-5}}\\&=7.596\times10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}\end{aligned}$$

(2) $AgBrO_3$ 和 $KBrO_3$ 混合溶液的总离子强度为

$$\begin{aligned}I&=I_{AgBrO_3}+I_{KbrO_3}\\&=(7.596\times10^{-3}+0.01)mol\cdot kg^{-1}\\&=0.017\,60\ mol\cdot kg^{-1}\end{aligned}$$

根据 Debye－Huckel 极限公式：

$$\begin{aligned}\lg\gamma_{\pm,AgBrO_3}&=-0.509(mol\cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times\mid1\times(-1)\mid\times\sqrt{0.017\,60\ mol\cdot kg^{-1}}\\&=-6.753\times10^{-2}\end{aligned}$$

求解得 $\gamma_{\pm,AgBrO_3}=0.856\,0$

设 $AgBrO_3$ 溶解后的离子质量摩尔浓度为 x，则

$$\begin{aligned}K_{ap}^{\ominus}&=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_{+}\cdot\frac{m_{+}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_{-}\cdot\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right)=\gamma_{\pm}^2\left(\frac{m^{+}}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right)\\&=(0.856\,0)^2\times\left(\frac{x}{1.0\ mol\cdot kg^{-1}}\right)\left(\frac{0.01\ mol\cdot kg^{-1}+x}{1.0\ mol\cdot kg^{-1}}\right)\\&=5.77\times10^{-5}\end{aligned}$$

求解得 $x=5.19\times10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}$

34. 某有机银盐 AgA(s)(A 表示弱有机酸根)在 pH 等于 7.0 的水中，其饱和溶液的质量摩尔浓度为 $1.0\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$。

(1) 计算在质量摩尔浓度为 0.1 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中(设 pH 等于 7.0)，AgA(s) 的饱和溶液的质量摩尔浓度。在该 pH 下，A^- 离子的水解可以忽略。

(2) 设 AgA(s) 在质量摩尔浓度为 0.001 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 HNO_3 溶液中的饱和质量摩尔浓度为 $1.3\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$，计算弱有机酸 HA 的解离平衡常数 $K_a^{\ominus}$。

【思路探索】 对于 AgA，溶度积 $K_{sp}=a_{Ag}+a_{A}=\gamma_{\pm}^2\left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)^2$，利用离子强度的公式 $I=\frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$ 以及德拜-休克尔极限公式 $\lg\gamma_{\pm}=-A\mid z_{+}z_{-}\mid\sqrt{I}$ 求得 $\gamma_{\pm}$，从而求得浓度 c，在此基础上进一步求解离常数。

【解题过程】 因为 AgA(s) 的水溶液很稀，可认为平均离子活度 $\gamma_\pm=1$，由题可得 AgA(s) 的溶度积为

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_\pm\frac{m_\pm}{m^\ominus}\right)^2\approx\left(\frac{m_\pm}{m^\ominus}\right)^2$$

$$=\left(\frac{1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}\right)^2=1.0\times10^{-8}$$

(1) 由题知溶液中 $m(AgA)\leqslant m(NaNO_3)$

则溶液的离子强度可近似为

$$I\approx I(NaNO_3)=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2=0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

取 $A=0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$

$$\lg\gamma_\pm(AgA)=-A\mid z_+\cdot z_-\mid\sqrt{I}$$

$$=-0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times\mid 1(-1)\mid\times\sqrt{0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$=-0.161$$

则 AgA(s) 的平均离子活度为 $\gamma_\pm(AgA)=0.69$

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_\pm(AgA)\frac{m_\pm}{m^\ominus}\right)^2=\left(0.69\times\frac{m_\pm}{m^\ominus}\right)^2=1.0\times10^{-8}$$

可得 $m_\pm=m_+=m_-=1.449\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(2) 由题意可知，

$$I=\frac{1}{2}\sum m_B\cdot z_B^2=m(HNO_3)+m(AgA)$$

$$=1\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}+1.3\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$=1.13\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

取 $A=0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$

$$\lg\gamma_\pm=-A\mid z_+\cdot z_-\mid\sqrt{I}$$

$$=-0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times\mid 1\times(-1)\mid\times\sqrt{1.13\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$=-0.0171$$

$\gamma_\pm=0.961$

已知 $m_+=1.3\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，则

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_+\frac{m_+}{m^\ominus}\right)\left(\gamma_-\frac{m_-}{m^\ominus}\right)=\gamma_\pm^2\left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)\left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)$$

$$=(0.961)^2\times1.3\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\times\left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)$$

解得 A^- 的质量摩尔浓度为

$m_-=8.33\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

忽略形成 HA 造成的 H^+ 质量摩尔浓度的损失，又 $\gamma_{HA}=1$ 则

$$K_a^{\ominus}=\frac{a_{H^+}\cdot a_{A^-}}{a_{HA}}=\frac{\left(\gamma_+\frac{m_{H^+}}{m^\ominus}\right)\left(\gamma_-\frac{m_{A^-}}{m^\ominus}\right)}{\left(\gamma_{HA}\frac{m_{HA}}{m^\ominus}\right)}=\frac{\gamma_\pm^2\left(\frac{m_{H^+}}{m^\ominus}\right)\left(\frac{m_{A^-}}{m^\ominus}\right)}{\left(\frac{m_{HA}}{m^\ominus}\right)}$$

$$= \frac{(0.961)^2 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 8.28 \times 10^{-5}}{1.3 \times 10^{-4} - 8.28 \times 10^{-5}} = 1.63 \times 10^{-3}$$

复习题参考答案

1. Faraday 电解定律的基本内容是什么?这定律在电化学中有何用处?

答:法拉第电解定律的基本内容是:

通电于电解质溶液之后,(1) 在电极上(两相界面),发生化学变化的物质的量与通入电荷成正比。(2) 若将几个电解池串联,通入一定的电荷量后,在各个电解池的电极上发生化学变化的物质的量都相等。

$$Q_{\frac{e}{2}=1} = z_+ eL = z_+ F$$

在电化学中的用处:

根据 Faraday 定律,通过分析电解过程中反应物在电极上物质的量的变化,就可求出电荷量的数值,在电化学的定量研究和电解工业上有重要的应用。

2. 电池中正极、负极、阴极、阳极的定义分别是什么?为什么在原电池中负极是阳极而正极是阴极?

答:给出电子到外电路的电极叫做电池的负极,在外电路中电势低。

从外电路接受电子的电极叫做电池的电池的正极,在外电路中电势较高。

发生氧化作用的电极称为阳极,发生还原作用的一极称为阴极,原电池的阳极发生氧化作用,阴极发生还原作用,内电路的电子由阳极运动到阴极,所以原电池的阴极是正极,阳极是负极。

3. 电解质溶液的电导率和摩尔电导率与电解质溶液浓度的关系有何不同?为什么?

答:强电解质溶液的电导率随着浓度的增大而升高(导电粒子数目增多),但大到一定程度以后,由于正、负离子之间的相互作用增大,因而使离子的运动速率降低,电导率反而下降,弱电解质的电导率随浓度的变化不显著,浓度增加电离度减少,离子数目变化不大。摩尔电导率随浓度的变化与电导率不同,浓度降低,粒子之间相互作用减弱,正、负离子的运动速率因而增加,故摩尔电导率增加。

4. 怎样分别求强电解质和弱电解质的无限稀释摩尔电导率?为什么要用不同的方法?

答:在低浓度下,强电解溶液的摩尔电导率与$\sqrt{c}$ 成线性关系,$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty}(1-\beta\sqrt{c})$

在一定温度下,一定电解质溶液来说,β是定值,通过作图,直线与纵坐标的交点即为无限稀释时溶液的摩尔电导率 Λ_m^{∞},即外推法。

弱电解质的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^{∞},根据离子独立移动定律,可由强电解质溶液的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^{∞} 设计求算,不能由外推法求出,由于弱电解质的稀溶液在很低浓度下,Λ_m 与$\sqrt{c}$不呈直线关系。并且浓度的变化对Λ_m 的值影响很大,实验的误差很大,由实验值直接求弱电解质的 Λ_m^{∞} 很困难。

5. 离子的摩尔电导率、离子的迁移速率、离子的电迁移率和离子迁移数之间有哪些定量关系式？

答： 定量关系式：$r_+ = u_+\, \mathrm{d}E/\mathrm{d}l$ $\quad r_- = u_-\, \mathrm{d}E/\mathrm{d}l$ $\quad r_+, r_-$ 离子迁移速率，u_+, u_- 离子的电迁移率。

$$t_B = \frac{I_B}{I} \quad t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{r_-}{r_+ + r_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

t_+ 正离子迁移数，t_- 负离子迁移数

$\sum t_+ + \sum t_- = 1$ 　无限稀释强电解质溶液 $\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$

$$t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad t_- = \frac{\Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad \Lambda_m^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F。$$

6. 在某电解质浓度，若有 i 种离子存在，则溶液的总电导应该用下列哪个公式表示：

(1) $G = \dfrac{1}{R_1} + \dfrac{1}{R_2} + \cdots$，　　(2) $G = \dfrac{1}{\sum_i R_i}$？为什么？

答： 对电解质溶液来说电导 G 是其导电的能力，以 1－1 型电解质溶液为例。

$G = \kappa A/l$ $\quad \kappa = \Lambda_m \cdot c$ 　稀电解质溶液 　$\Lambda_m = \Lambda_m^+ + \Lambda_m^-$

所以 $\kappa = (\Lambda_m^+ + \Lambda_m^-)c = \Lambda_m^+ \cdot c + \Lambda_m^- \cdot c, \kappa_+ = \Lambda_m^+ \cdot c$ 　则 $G_+ = \kappa_+ A/l$

所以 $G_{总} = G_+ + G_- = \dfrac{1}{R_1} + \dfrac{1}{R_2} \cdots = \sum \dfrac{1}{R_i}$

7. 电解质与非电解质的化学势表示形式有何不同？活度因子的表示式有何不同？

答： 非电解质的化学势的表示形式：$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln\gamma_{m,B} = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln_{m,B}$

电解质 $\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln a_B = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$

活度因子表示式：非电解质 $a_{m,B} = \nu_{m,B} \dfrac{m_B}{m_B^\ominus}$ 电解质 　$a_B = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = a_\pm^{\nu}$。

8. 为什么要引进离子强度的概念？离子强度对电解质的平均活度因子有什么影响？

答： 在稀溶液中，影响离子平均活度因子 $\gamma_\pm$ 的主要因素是离子的浓度和价数，并且离子价数比浓度影响还要更大一些，且介型愈高，影响愈大，因此而提出离子强度的概念，$I = \dfrac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2$ 对平均活度因子的影响 　$\lg\gamma_\pm = -常数\sqrt{I}$。

9. 用 Debye-Hückel 极限公式计算平均活度因子时有何限制条件？在什么时候要用修正的 Debye-Hückel 公式？

答： 限制条件为：

① 离子在静电引力下的分布遵从 Boltzmann 分布公式，并且电荷密度与电势之间的关系遵从静电学中的 Poisson(泊松) 公式。

② 离子是带电荷的圆球，离子电场是球形对称的，离子不极化。在极稀溶液中可看成点电荷。

③ 离子之间的作用力只存在库仑引力，其相互吸引而产生的吸引能小于它的热运动的能量。

④ 在稀溶液中，溶液的介电常数与溶剂的介电常数相差不大，可以忽略加入

电解质后的介电常数的变化，若不把离子看作点电荷，考虑到离子的直径，极限公式修正为：$\lg\gamma_{\pm}=\frac{-A\mid z_+ z_-\mid\sqrt{I}}{1+\alpha\beta\sqrt{I}}$

10. 不论是离子的电迁移率还是摩尔电导率，氢离子和氢氧根离子都比其他与之带相同电荷的离子要大得多，试解释这是为什么？

答：在水溶液中，H^+ 和 OH^- 离子的电迁移率和摩尔电导率特别大，说明 H^+ 和 OH^- 在电场力作用下运动速率特别快，这是因为水溶液具有氢键质子可以在水分子间转换，电流很快沿着氢键被传导。

11. 在水溶液中带有相同电荷数的离子，如 Li^+，Na^+，K^+，Rb^+，…，它们的离子半径依次增大，而迁移速率也相应增大，这是为什么？

答：Li^+，Na^+，K^+，Rb^+ 等离子带有相同的电荷，离子半径依次增大，根据修正的 Debye-Hückel 公式；加 $\lg\gamma_{\pm}=\frac{-A\mid z_+ z_-\mid\sqrt{I}}{1+\alpha\beta\sqrt{I}}$，$\lg\gamma_{\pm}$ 随着离子半径的增大而增大，所以溶液中离子溶度增加，迁移速率亦将增加。

12. 影响难溶盐的溶解度主要有哪些因素？试讨论 AgCl 在下列电解质溶液中的溶解度大小，按由小到大的次序排列出来(除水外，所有的电解质的浓度都是 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$)。

(1)$NaNO_3$　(2)NaCl　(3)H_2O　(4)$CuSO_4$　(5)NaBr

答：影响难溶盐的溶解度的主要因素有：

① 共同离子影响，如 AgBr 在 NaBr 中的溶解度远小于水中的溶解度。

② 其它电解质的影响，其它电解质的存在通过影响离子强度，影响难溶盐的活度系数，从而影响溶解度。溶解度顺序为(2)＜(3)＜(1)＜(4)＜(5)。

13. 用 Pt 电极电解一定浓度的 $CuSO_4$ 溶液，试分析阴极部、中部和阳极部溶液的颜色在电解过程中有何变化？若都改用 Cu 电极，三部分溶液颜色变化又将如何？

答：Pt 是惰性电极，阴极部溶液中 Cu^{2+} 被还原生成 Cu，溶液中 Cu^{2+} 的浓度变小，颜色变淡，阳极部溶液中 Cu^{2+} 向中部迁移，颜色变淡，中部的颜色在短时间内基本保持不变。

用 Cu 做电极时，阴极部的颜色变淡，中部基本不变，阳极部颜色变深。

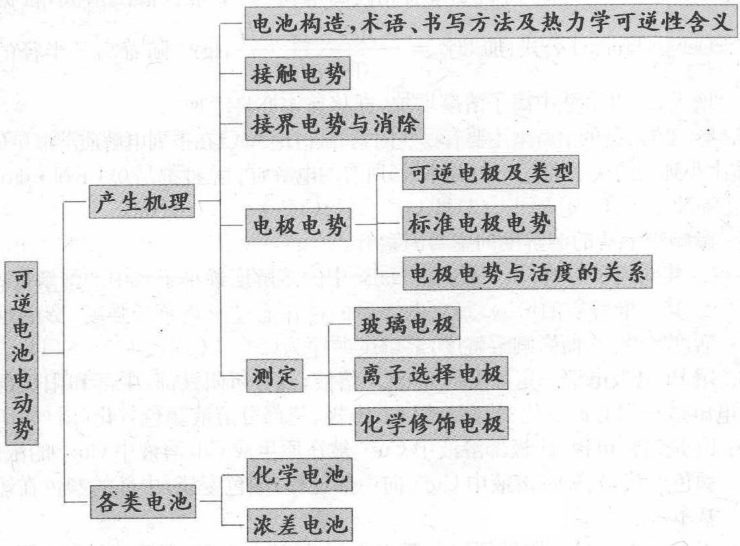
14. 什么叫离子氛？Debye-Hückel-Onsager 电导理论说明了什么问题？

答：溶液中每一个离子都被电荷符号相反的离子所包围，由于离子间的相互作用使得离子分布不均匀，从而形成离子氛，Debye-Hückel-Onsager 电导理论说明，电解质溶液的摩尔电导率与离子间相互作用、离子的性质、离子本身结构和溶剂能力以及介质的介电常数都有关系。

第 9 章 可逆电池的电动势及其应用

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】



【本章内容小结】

1. 电化学与热力学的联系

$$(\Delta_r G)_{T,p} = W_{f,\max} = -nEF$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -\frac{nEF}{\xi} = -zEF$$

2. 可逆电极的类型

(1) 第一类电极:金属与其阳离子组成的电极;氢电极;氧电极;卤素电极;汞齐电极。

(2) 第二类电极:金属 - 难溶盐及其阴离子组成的电极;金属 - 氧化物电极。

(3) 第三类电极:氧化 - 还原电极。

3. 可逆电池的书写方法

(1) 左边为负极,起氧化作用,是阳极;右边为正极,起还原作用,是阴极。

(2)"|"表示相界面,有电势差存在;"¦"表示半透膜。

(3) "‖"或"┆┆"表示盐桥，使液接电势降到忽略不计。

(4) 要注明温度，不注明就是 298.15 K；要注明物态，气体要注明压力和依附的惰性金属；溶液要注明浓度或活度。

(5) 电池的电动势等于右边正极的还原电极电势减去左边负极的还原电极电势。

4. 可逆电池电动势的取号

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

(1) 自发电池 $\Delta_r G_m < 0, E > 0$。

(2) 非自发电池 $\Delta_r G_m > 0, E < 0$。

5. 可逆电池电动势的 Nernst 方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{H^+}^2 a_{Cl^-}^2}{a_{H_2} a_{Cl_2}} = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}。$$

6. 从 $E^\ominus$ 求电池反应平衡常数 $K^\ominus$

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K_a^\ominus$$

7. 从 $E, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 求 $\Delta_r H_m, \Delta_r S_m$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

8. 紧密层、扩散层和双电层

(1) 在金属与溶液的界面上，由于正、负离子静电吸引和热运动两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相距约一、二个离子厚度称为紧密层。

(2) 另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为扩散层。

(3) 密层和扩散层构成了双电层。

9. 接触电势

不同金属相互接触时，由于电子的逸出功不同，相互渗入的电子不同，在界面上电子分布不均匀，由此产生的电势差称为接触电势。

10. 液接电势

在两个含不同溶质的溶液的界面上，或溶质相同而浓度不同的界面上，由于离子迁移的速率不同而产生的电势差。

11. 液接电势的计算公式

$$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m'} = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m'}$$

$$E_j = \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_+}\right)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

12. 氢标还原电极电势

以标准氢电极为阳极，待测电极为阴极，因为 $\varphi_{H^+|H_2}^\ominus$ 为零，所测电动势即为待测电极的氢标还原电极电势。

13. **电极电势的作用**

电极电势的大小反映了电极上可能发生反应的次序，电极电势越小，越容易失去电子，越容易氧化，是较强的还原剂；电极电势越大，越容易得到电子，越容易还原，是较强的氧化剂；利用标准电动次序，在原电池中，可以判断哪个做正极，哪个为负极，电势小者氧化为负极；

在电解池中，可以判断电极上发生反应的次序，阳极上小者先氧化，阴极上大者先还原。

14. **电极电势计算通式**

$$a_{Ox} + ze^- \longrightarrow a_{Red}$$

$$\varphi_{Ox|Red} = \varphi^{\ominus}_{(Ox|Red)} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} = \varphi^{\ominus}_{Ox|Red} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$$

这是计算电极还原电极电势的 Nernst 方程。

15. **电池电动势计算通式**

$$E = \varphi_{Ox|Red}(R) - \varphi_{Ox|Red}(L)$$

16. **电动势测定的应用**

(1) 求电解质溶液的平均活度因子

以 $Pt | H_2(p^{\ominus}) | HCl(m) | AgCl(s) | Ag(s)$ 电池为例：

$$E = \varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag} - \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}a_{Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag} - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}^2\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

(2) 求难溶盐的活度积。

(3)pH 的测定。

$$pH_x = pH_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT\ln 10}$$

(4) 电势——pH 图及其应用

① 在保持温度和离子浓度为定值的情况下，将电极电势与 pH 值的函数关系在图上用一系列曲线表示出来，这种图就称为电势——pH 图。

② 离子分离；湿法冶金；金属防腐及解决水溶液中发生的一系列氧化还原反应及平衡问题。

(5) 细胞膜与膜电势

在膜两边由于某离子浓度不等可产生电势差，这就是膜电势。

$$\Delta\varphi(\alpha,\beta) = \varphi(\alpha) - \varphi(\beta) = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{M^+}(\beta)}{a_{M^+}(\alpha)}$$

经典例题解析

例 1 已知 298 K 时下述电池的电动势为 1.362 V：

$$Pt | H_2(p^{\ominus}) | H_2SO_4(aq) | Au_2O_3(s) | Au(s)$$

又知 $H_2O(g)$ 的 $\Delta_f G_m^{\ominus} = -228.6\ kJ \cdot mol^{-1}$，该温度下水的饱和蒸气压为

3. 167 Pa，求在 298 K 时氧气的逸度等于多少才能使 $Au_2O_3(s)$ 与 Au(s) 呈平衡？

【思路探索】 要求氧气的逸度首先要求出该反应的平衡常数或 $\Delta_r G_m^\ominus$，也就是 $-\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3)$，这要根据已知的电流反应 $H_2O(g)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 来判断是否有可能。

【解题过程】 $Au_2O_3(s)$ 与 Au(s) 呈平衡就是 $Au_2O_3(s)$ 的解离平衡，即

$$Au_2O_3(s) \rightleftharpoons 2Au(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$$

该电池的反应为

负极 $3H_2(p^\ominus) \longrightarrow 6H^+(aq) + 6e^-$

正极 $Au_2O_3(s) + 6H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Au(s) + 3H_2O(l)$

净反应 $Au_2O_3(s) + 3H_2(p^\ominus) \longrightarrow 2Au(s) + 3H_2O(l)$ (1)

电池的电动势也就是它的标准电动势，则

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zE^\ominus F$$
$$= -6 \times 1.362\ \text{V} \times 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -788.6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电池反应中 $H_2O(l)$ 的饱和蒸气压为 3 167 Pa，它与标准压力下 $H_2O(g)$ 之间的 Gibbs 自由能有差值。

$H_2O(13\ 167\ \text{Pa}) \longrightarrow H_2O(g, 100\ \text{kPa})$ (2)

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = RT\ln\frac{p_2}{p_1} = RT\ln\frac{10^5}{3\ 167} = 8.55\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将(1) + 3 × 2，得

$Au_2O_3(s) + 3H_2(p^\ominus) = 3H_2O(g, p^\ominus) + 2Au(s)$ (3)

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + 3 \times \Delta_r G_m^\ominus(2)$$
$$= (-788.6 + 3 \times 8.55)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -762.95\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

利用参与反应物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能，从反应式(3) 可得到

$$\Delta_r G_m^\ominus(Au_2O_3) = 3\Delta_f G_m^\ominus[H_2O(g)] - \Delta_r G_m(3)$$
$$= [3 \times (-228.6) + 762.95]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 77.15\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $Au_2O_3(s)$ 解离平衡的 $\Delta rG_m^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3) = -77.15\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

对于 $Au_2O_3(s)$ 的解离平衡，其平衡常数与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及氧气逸度的关系为

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_f^\ominus = -RT\ln\left(\frac{f_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{3/2}$$

$$f_{O_2} = p^\ominus \times \exp\left(-\frac{2}{3} \times \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$
$$= p^\ominus \times \exp\left(\frac{2}{3} \times \frac{77\ 150\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}\right)$$
$$= 1.04 \times 10^9 p^\ominus = 1.04 \times 10^{11}\ \text{kPa}$$

例 2 试由下列数据求出 298 K 下，Cu(s)、CuI(s)、HI(aq) 及 $H_2(p^\ominus)$ 体系达平衡时 HI 的浓度。假设 HI 在水溶液中完全解离、其平均活度系数 $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_\pm = 1$；CuI 的溶度积为 5×10^{-12}，$\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^\ominus = 0.337$ V；当 Cu^{2+}、Cu^+ 与金属铜达成平衡时 $m_{Cu^{2+}}/m_{Cu^+}^2 = 1.19 \times 10^6\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$。设活度因子均为 1。

【思路探索】 题意所给的物质在水溶液中达到平衡时，Cu^{2+}、Cu^+ 及 Cu(s) 也达

到平衡，写出与三者有关的电池，并计算其电动势，则平衡时，电动势 $E=0$，从而写出溶度积 K_{ap} 与 a_{H^+} 和 a_{I^-} 的关系式，求出 HI 的浓度。

【解题过程】 题给平衡体系可构成如下电池

$$Cu(s)\mid CuI(s)\mid HI(aq)\mid H_2(p^{\ominus})\mid Pt$$

则相应电极反应及电池反应为

负极反应 $Cu(s)+I^-(aq) \longrightarrow CuI(s)+e^-$

正极反应 $H^+(aq)+e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$

电池反应 $Cu(s)+I^-+H^+ \longrightarrow CuI(s)+\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$

电池的电动势

$$E=\left(\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}\right)-\left[\varphi^{\ominus}_{CuI|I^-}-Cu=\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}+a_{I^-})\right]$$

$$=-\varphi^{\ominus}_{CuI|I^-|Cu}+\frac{RT}{F}\ln(a_H+a_{I^-})$$

平衡时 $E=0$，则 $\varphi^{\ominus}_{CuI|I^-|Cu}=\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}+a_{I^-})$ ①

又考虑下列电池 $Cu(s)\mid Cu^+(aq)\parallel I^-(aq)\mid CuI(s)\mid Cu(s)$

其电极反应与电池反应分别为

负极反应 $Cu(s) \longrightarrow Cu^+(aq)+e^-$

正极反应 $CuI(s)+e^- \longrightarrow Cu(s)+I^-(aq)$

电池反应 $CuI(s) \longrightarrow Cu^+(aq)+I^-(aq)$

其标准电动势为 $E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{CuI|I^-|Cu}-\varphi^{\ominus}_{Cu^+|Cu}+\frac{RT}{F}\ln K^{\ominus}_{sp}$

则 $\varphi^{\ominus}_{CuI|I^-|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^+|Cu}+\frac{RT}{F}\ln K^{\ominus}_{sp}$ ②

再利用下列电池 $Cu(s)\mid Cu^+(aq)\parallel Cu^{2+}(aq)\mid Cu(s)$

其电池反应为 $Cu(s)+Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2Cu^+(aq)$

电动势为 $E=\left(\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}\right)-\left(\varphi^{\ominus}_{Cu^+|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}\right)$

当 $Cu(s)$、Cu^{2+} 及 Cu^+ 达平衡时，$E=0$，即

$$\varphi^{\ominus}_{Cu^+|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a^2_{Cu^+}} \quad ③$$

将式 ③ 代入式 ② 再代入式 ①，得

$$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a^2_{Cu^+}}+\frac{RT}{F}\ln K^{\ominus}_{ap}=\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{I^-})$$

$$\ln(a_{H^+}a_{I^-})=\frac{F\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}}{RT}+\frac{1}{2}\ln\frac{aCu^{2+}}{a^2_{Cu^+}}+\ln K^{\ominus}_{ap}$$

$$=\frac{96\,500\times 0.337}{8.314\times 298}+\frac{1}{2}\ln(1.19\times 10^6)+\ln(5\times 10^{-12})$$

$$=-5.90$$

故 $a_{H^+}a_{I^-}=0.002\,74$

$m_{HI} = a_{HI}m^{\ominus} = (a_{H^+} + a_{I^-})^{1/2}m^{\ominus} = (0.002\ 74)^{1/2}m^{\ominus}$

$= 0.052\ 3\ mol \cdot kg^{-1}$

例 3 写出下列各电池的电池反应，应用教材上附表 2 的数据计算 25 ℃ 的各电池电动势及各电池反应的摩尔吉布斯函数变，并指明各电池反应能否自发进行。

(1)$Pt | H_2(g,100\ kPa) | HCl\{a(HCl) = 1\} | Cl_2(g,100\ kPa | Pt)$

(2)$Zn | ZnCl_2\{a(ZnCl_2 = 0.5)\} | AgCl(s) | Ag$

【思路探索】 要判断电池反应能否自发进行，即判断吉布斯自由能 $\Delta_r G_m$ 和零的关系。

【解题过程】 (1) 根据题意所给电池可知其电极反应电池反应为

阳极反应：$H_2(g,100\ kPa) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

阴极反应：$Cl_2(g,100\ kPa) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$

则电池反应为：$H_2(g,100\ kPa) + Cl_2(g,100\ kPa) \rightleftharpoons 2HCl\{a(HCl) = 1\}$

由附表 2 查得，$E^{\ominus}\{Cl^- | Cl_2(g)Pt\} = 1.36\ V$

因为 $p(H_2) = p^{\ominus}, a(HCl) = 1 = a^{\ominus}$，

所以 $E = E^{\ominus}\{Cl^- | Cl_2(g) | Pt\} - E^{\ominus}\{H^+ | H_2(g) | Pt\}$

$= (1.36 - 0)V = 1.36\ V$

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -2 \times 1.36 \times 96\ 500\ J \cdot mol^{-1}$

$= -262.48\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$

所以反应可自发进行。

(2) 根据题给电池可知其电极反应与电池反应为

阳极：$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

阴极：$2AgCl(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2Cl^-$

则电池反应为：$Zn + 2AgCl(s) \rightleftharpoons 2Ag + ZnCl_2\{a(ZnCl_2) = 0.5\}$

由附表 2 查得 $E^{\ominus}\{Cl^- | AgCl(s) | Ag\} = 0.22, E^{\ominus}(Zn^{2+} | Zn) = -0.76$

则 $E^{\ominus} = E^{\ominus}\{Cl^- | AgCl(s) | Ag\} - E^{\ominus}(Zn^{2+} | Zn)$

$= \{0.22 - (-0.76)\}V = 0.98\ V$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B} = 0.98 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96\ 500} \times \ln\frac{a^2(Ag)a(ZnCl_2)}{a^2(AgCl)a(Zn)}$$

$$= \left[0.98 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96\ 500} \times \ln\left(\frac{1 \times 0.5}{1 \times 1}\right)\right]V = 0.988\ 9\ V$$

根据能斯特方程

则 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zEF = (-2 \times 0.988\ 9 \times 96\ 500)J \cdot mol^{-1}$

$= -190.86\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$

故反应可自发进行。

例 4 用铂电极电解 $CuCl_2$ 溶液。通过的电流为 20 A，经过 15 min 后，问：

(1) 在阴极上能析出多少质量的 Cu?

(2) 在阳极上能析出多少体积的 27 ℃，100 kPa 下的 $Cl_2(g)$?

【思路探索】 首先利用法拉第定律求出电极反应的反应进度，进而利用公式 $m = \nu\xi M$ 求出在两极上析出的质量。

【解题过程】 (1) 由题意可知,阳极的电极反应为 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

由此可求得电极的反应进度为 $\xi = \dfrac{Q}{zF} = \dfrac{20\ A \times 15 \times 60\ s}{2 \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1}} = 0.093\ 3$

由此可求得阳极上析出的质量为

$m(Cu) = \Delta n(Cu)M(Cu) = \nu(Cu)\xi M(Cu) = (1 \times 0.093\ 3 \times 63.546)g = 5.928\ g$

(2) 阳极电极反应为 $2Cl^- \longrightarrow 2e^- + Cl_2(g)$

由此可求得电极原子反应进度为 $\xi = \dfrac{Q}{zF} = \dfrac{20\ A \times 15 \times 60\ s}{2 \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1}} = 0.093\ 3$

$\Delta n(Cl_2) = \nu(Cl_2)\xi = 0.093\ 3\ mol$

由此可计算出析出氯气的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.093\ 3\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \times 300.15\ K}{100\ kPa} = 2.328\ dm^3$$

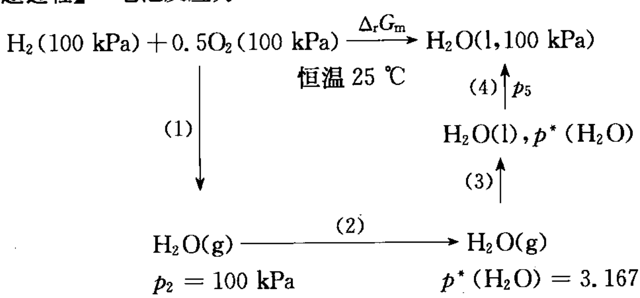
例 5 已知 25 ℃ 时,水的饱和蒸气压 $p^*(H_2O) = 3.167\ 74\ kPa$,水的摩尔体积 V_m(水) $= 18.053 \times 10^{-3} dm^3 \cdot mol^{-1}$ 及 $\Delta_f G_m^\ominus(H_2O \cdot g) = -228.57\ kJ \cdot mol^{-1}$。

试求 25 ℃ 时,下列电池的电动势为若干?

$$Pt \mid H_2(100\ kPa) \mid H_2SO_4(0.02\ mol \cdot kg^{-1}) \mid O_2(100\ kPa) \mid Pt$$

【思路探索】 首先写出题给电池的电池反应,再根据题给数据设计出另一途径来计算反应的摩尔吉布斯蒸数变,通过 $\Delta_r G_m = -zEF$ 即可算出电池的电动势。

【解题过程】 电池反应为



$\Delta G_1 = \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, g, 298.15\ K) = -228.57\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$\Delta G_2 = \int_2^3 V dp = RT\ln\{p^*(H_2O)p_2\}$$
$$= 8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298.15\ K\ln(3.167\ 74/100)$$
$$= -8\ 557.26\ J \cdot mol^{-1}$$

过程(3)为恒温恒压可逆相变过程: $\Delta G_3 = 0$

$$\Delta G_4 = \int_4^5 V_m(\text{水})dp = V_m(\text{水})\{p_5 - p^*(H_2O)\}$$
$$= 18.053 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}(100 - 3.167\ 74) \times 10^3\ Pa$$
$$= 1.748\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = -237.126\ kJ \cdot mol^{-1}$$

由电池反应可知,题给电池的电动势与 H_2SO_4 浓度的大小无关,而且电池反应的摩尔吉布斯函数变: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus$,所以 25 ℃ 题给电池的电动势

$$E = E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} = \frac{237.126 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{2 \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}} = 1.229\ \mathrm{V}$$

例 6 在标准压力下，白锡和灰锡在 18 ℃ 时达成平衡，由白锡直接转化为灰锡的热效应是 $-2.01\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，试计算电池 Sn(白锡) | $SnCl_2(m)$ | Sn(灰锡) 在 0 ℃ 和 25 ℃ 时的电动势。

【思路探索】 结合热力学性质，根据能斯特方程式代入数据直接求解，也可以将 $\Delta_r S_m$ 或 $\Delta_r H_m$ 设为常数，结合能斯特方程式，写出电动势 E 与温度 T 的关系式，然后代入数据进行求解。

【解题过程】 Sn(白锡)$-2e \longrightarrow Sn^{2+}$ $Sn^{2}+2e \longrightarrow$ Sn(灰锡)

电池反应 Sn(白锡) $\longrightarrow$ Sn(灰锡)

解法一 18 ℃ 时白锡和灰锡达成平衡，即 $\Delta_r G_m(291\ \mathrm{K}) = 0$，因此 $E(291\ \mathrm{K}) = -\frac{\Delta_r G_m(291\ \mathrm{K})}{nF} = 0$。由白锡直接转化为灰锡的热效应即为 $\Delta_r H_m$（恒温恒压，只做体积功）

所以 $\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m}{T} = \frac{-2.01 \times 10^3}{291} = -6.91\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

设反应的 $\Delta_r H_m$ 为常数，则 $\Delta_r S_m$ 亦为常数。

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

$$\Delta_r G_m(273\ \mathrm{K}) = -123.6\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

根据能斯特方程可得，

$$\Delta_r G_m(298\ \mathrm{K}) = -49.18\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$E(273\ \mathrm{K}) = -\frac{\Delta G(273\ \mathrm{K})}{nF} = \frac{123.6}{2 \times 96\ 500} = -6.40 \times 10^{-4}\ \mathrm{V}$$

$$E(298\ \mathrm{K}) = -\frac{\Delta G(298\ \mathrm{K})}{nF} = \frac{-49.18}{2 \times 96\ 500} = -2.54 \times 10^{-4}\ \mathrm{V}$$

25 ℃ 时电动势为负值表示实际电池的正、负极与题给电池的正好相反，即 25 ℃ 时，白锡比灰锡更稳定。

解法二 将从解法一中求得的 $\Delta_r S_m$ 设为常数。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{nF} = -3.58 \times 10^{-5}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

$$\int_{E_1}^{E_2} \mathrm{d}E = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

$E(T) = -3.58 \times 10(T-291)$ 代入 T 即可。

解法三 设 $\Delta_r H_m$ 为常数，将公式 $\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta_r H_m}{T^2}$

改写成 $\left[\frac{\partial\left(\frac{E}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta_r H_m}{nFT^2}$，然后积分。因 $E(291\ \mathrm{K}) = 0$，所以

$E(T) = \frac{\Delta_r H_m}{nF}\left(\frac{T}{291\ \mathrm{K}} - 1\right)$，代入 T 即可。

例7 对电池Pt,$H_2(p_1)$ | HCl(m) | $H_2(p_2)$,Pt,设H_2遵从的状态方程为$pV_m = RT + ap$,式中$a = 1.48\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$,且与温度,压力无关,当$H_2$的压力$p_1 = 20p^{\ominus}$,$p_2 = 1p^{\ominus}$时。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算电池在298 K时的电动势。

(3) 电池放电时是吸热还是放热?为什么?

(4) 若a是温度的函数,$a = b - \frac{a}{RT}$(a,b是常数),当电池输出2 mol电子的电量时,试列出下列函数值的计算公式:$\Delta_r S_m$,$\Delta_r H_m$和最大功W_{max}。

【思路探索】 电动热的求算根据题意所给的热力学公式先求出$\Delta_r G_m$,然后根据能斯特方程求解电动势,然后根据电动势、温度系数$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$求出电池反应的$\Delta_r S_m$,从而由热力学公式$Q_p = T\Delta_r S$,求出$Q_p$。

【解题过程】 (1) 负极:$H_2(p_1) - 2e^- \rightarrow 2H^+(a_{H^-})$

正极:$2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \rightarrow H_2(p_2)$

电池反应:$H_2(p_1) \rightarrow H_2(p_2)$

(2) 因为气体是非理想气体,应先求出这变化过程中的$\Delta_r G_m$值,再计算E值。

$$\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{RT}{p} + a\right)\mathrm{d}p$$

$$= RT\ln\frac{p_2}{p_1} + a(p_2 - p_1)$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{p_1}{p_2} + \frac{a}{zF}(p_1 - p_2)$$

$$= \frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\ln\frac{20\times p^{\ominus}}{p^{\ominus}} + \frac{1.481\times10^{-5}}{2\times96\ 500}\times(20p^{\ominus} - p^{\ominus})$$

$$= 0.037\ 8 + 0.000\ 147 = 0.037\ 95\ \mathrm{V}$$

(3) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{zF}\ln\frac{p_1}{p_2}$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = R\ln\frac{p_1}{p_2} = 24.9\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$Q_R = T\Delta_r S = 293\times24.9 = 7.30\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$Q_R > 0$,则电池放电时吸热。

(4) $\Delta_r S_m = -\left(\frac{\partial\Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = R\ln\frac{p_1}{p_2} - (p_2 - p_1)\frac{\partial a}{\partial T}$

$$= R\ln\frac{p_1}{p_2} - (p_2 - p_1)\frac{a}{RT^2}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r S_m + T\Delta_r S_m$$

$$= RT\ln\frac{p_2}{p_1} + a(p_2 - p_1) + RT\ln\frac{p_1}{p_2} - (p_2 - p_1)\frac{a}{RT}$$

$$= \left(b - \frac{a}{RT}\right)(p_2 - p_1) - (p_2 - p_1)\frac{a}{RT}$$

$$= \left(b - \frac{2a}{RT}\right)(p_2 - p_1)$$

$$W_{max} = -\Delta_r A_m = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{(V-a)}\mathrm{d}V = RT\ln\frac{V_2 - a}{V_1 - a}$$

$$= RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

历年考研真题评析

例 1 **(南京大学,2005 年)** 氢 - 氧燃料电池 Pt | H_2(100 kPa) | NaOH(aq) | O_2(100 kPa) | Pt 的电池反应为 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$,已知 25 ℃ 时,上述电池的标准电动势 $E^\ominus = 1.229$ V,$\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g) = -285.83\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,假设 $\Delta_c H_m^\ominus(H_2, g)$ 在 0 ~ 25 ℃ 的范围内为常数。

设求在 10 ℃ 时,上述电池的电动势为若干?

【思路探索】 25 ℃ 时,$a(H_2) = p(H_2)/p^\ominus = 100/100 = 1$,$a(O_2) = -p(O_2)/p^\ominus = 100/100 = 1$,在 NaOH 浓度不太大的情况下,$a(H_2) \approx 1$,题意所给电池的电动势为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(H_2O)}{a(H_2)\{a(O_2)\}^{\frac{1}{2}}} = E^\ominus = 1.229\ \mathrm{V}$$

电池反应焓变 $\Delta_r H_m = \Delta_c H_m^\ominus(H_2, g)$,在 0 ~ 25 ℃ 的范围内为常数,说明在此温度范围内 $\Delta_r C_{p,m} = 0$,$\Delta_r S_m^\ominus$ 也与温度无关,电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 也必然为常数。

【解题过程】 25 ℃ 时,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{zEF} + \frac{E^\ominus}{T}$$

$$= \left(\frac{-285.83 \times 10^3}{2 \times 96\,500 \times 298.15} + \frac{1.229}{298.15}\right)\mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

$$= -8.451\,6 \times 10^4\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

由上式可知,$\mathrm{d}E = (-8.451\,6 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}})\mathrm{d}T$,积分可得 10 ℃ 的电动势为

$$E_2 = E_1 - 8.451\,6 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}(T_2 - T_1)$$

$$= 1.229\ \mathrm{V} - 8.451\,6 \times 10^{-4}(10 - 25)\ \mathrm{V}$$

$$= 1.241\,7\ \mathrm{V}$$

例 2 **(武汉大学,2001 年)** 电池:Zn(s) | $ZnCl_2$($m = 0.555$) | AgCl(s) + Ag,测得 298 K 时电池的电势 $E = 1.015$ V,电池电动势的温度系数

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.02 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$;已知:$\varphi^\ominus_{Zn^{2+},Zn} = -0.763$ V,$\varphi^\ominus_{AgCl,Ag} = 0.222$ V。

(1) 写出电池反应式(得失电子数为 2)。

(2) 计算电池反应的平衡常数。

(3) 计算电池中电解质溶液 $ZnCl_2$ 的离子平均活度系数。

(4) 求此化学反应在 298 K 下于反应器中进行时的热效应。

(5) 当反应在电池中于相同环境条件下可逆进行时的热效应为多少?

【思路探索】 根据公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ 以及 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 代入数据可求得平衡常数。平均活度系数 $\gamma_\pm$ 的计算根据公式 $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$ 进行求解。热力学函数的求解借助于电动势温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 之间的关系式进行求解。

【解题过程】 (1) 电池反应式为:

负极　$Zn(s) - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}(m = 0.555)$

正极　$2AgCl(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + 2Cl^-\ (m = 2\times 0.555)$

电池反应 $Zn(s) + 2AgCl(s) = 2Ag(s) + Zn^{2+}(m = 0.555)2Cl^-\ (m = 2\times 0.555)$

(2)$E^\ominus = \varphi^\ominus_{AgCl,Ag} - \varphi^\ominus_{Zn^{2+},Zn} = 0.222 + 0.763 = 0.985\ V$

$\Delta_r G_m^\ominus = -nEF = -2\times 0.985\times 96\ 500$

$= -190.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\ln K = nEF/RT = 76.73 \quad K = 2.1\times 10^{33}$

(3)$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2)$

$= E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(\gamma_\pm^3\ m_\pm^3)$

$m_\pm^3 = m_{Zn^{2+}} m_{Cl^-} = 0.555\times(2\times 0.555)^2 = 0.683\ 8$

代入 E 的表达式,可得:

$1.015 = 0.985 - 8.314\times 298/2\times\ln(\gamma_\pm^3\times 0.683\ 8)$

解得:$\gamma_\pm = 0.521$

(4)$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\times 96\ 500\times(-4.02\times 10^{-4})$

$= -77.586\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$

$= -2\times 1.015\times 96\ 500 - 298\times 77.586$

$= 219.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

(5) 电池在可逆条件下进行时,其热效应为:

$Q_r = T\Delta_r S_m = -23\ 121\ J$

例 3 **(华南理工,2005 年)** 已知电池反应为 $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$。设 H_2SO_4 的浓度为 1 $mol\cdot kg^{-1}$,水的活度为 1。构成原电池后,在 0～60 ℃ 范围内,电动势

$$E/V = 1.917\ 37 + 5.61\times 10^{-5}(t/℃) + 1.08\times 10^{-8}(t/℃)^2$$

又知 25 ℃ 电池的标准电动势为 2.041 V。

(1) 设计原电池,写出电极反应、电池反应。

(2) 计算 25 ℃ 时 1 $mol\cdot kg^{-1}$ H_2SO_4 的平均活度系数,硫酸的活度和硫酸的离子平均活度。

【解题过程】(1) 电极反应：

正极：$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

负极：$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

电池反应：$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

电池：$Pb \mid PbSO_4 \mid SO_4^{2-} \mid PbSO_4 \mid PbO_2$

(2)$E = E^{\ominus} - (RT/2F)\ln[1/a(H_2SO_4)^2] = 2.041\ \mathrm{V} + 0.059\ 14\ \mathrm{V} \times \lg a(H_2SO_4)$

$= [1.917\ 37 + 5.61 \times 10^{-5} \times 25 + 1.08 \times 10^{-8} \times (25)^2]\mathrm{V}$

$= 1.918\ 78\ \mathrm{V}$

$$a(H_2SO_4) = 0.008\ 592$$

$$a_\pm(H_2SO_4) = 0.008\ 592^{1/3} = 0.204\ 8$$

$$b_\pm = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/3} = 4^{1/3}b = 4^{1/3} \times 1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}} = 1.587\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$$

$$\gamma_\pm = a_\pm/(b_\pm/b^{\ominus}) = 0.204\ 8/(1.587) = 0.129\ 0$$

本章教材习题全解

1. 写出下列电池中各电极的反应和电池反应：

(1)$Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid HCl(a) \mid Cl_2(p_{Cl_2}) \mid Pt$

(2)$Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid H^+(a_{H^+}) \parallel Ag^+(a_{Ag^+}) \mid Ag(s)$

(3)$Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(a_1) \parallel Cl^-(a_{Cl^-}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

(4)$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}}) \parallel Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) \mid Cu(s)$

(5)$Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid NaOH(a) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

(6)$Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid H^+(aq) \mid Sb_2O_3(s) \mid Sb(s)$

(7) $Pt \mid Fe^{3+}(a_1), Fe^{2+}(a_2) \parallel Ag^+(a_{Ag^+}) \mid Ag(s)$

(8)$Na(Hg)(a_{am}) \mid Na^+(a_{Na^+}) \parallel OH^-(a_{OH^-}) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

【思路探索】 考察电池的电极反应和电池反应。

【解题过程】(1) 负极　$H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 2H^+(c_{H^+}) + 2e^-$

正极　$Cl(p_{Cl_2}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + Cl_2(p_{Cl_2}) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) - 2Cl^-(a_{Cl^+}) \longrightarrow 2HCl(a)$

(2) 负极 $H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $2Ag^+(a_{Ag^+}) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(a)$

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + 2Ag^+(a_{Ag^+}) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2Ag(s)$

(3) 负极 $Ag(s) + I^-(a_{I^-}) \longrightarrow AgI(s) + e^-$

正极 $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $AgCl(s) + I^-(a_{I^-}) \longrightarrow AgI(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$

(4) 负极 $Pb(s) + SO_4^{-2}(a_{SO_4^{2-}}) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

正极 $Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

电池反应 $Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})+Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) = PbSO_4(s)+Cu(s)$

(5) 负极 $H_2(p_{H_2})+2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极 $HgO(s)+H_2O(l)+2e^- \longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})+Hg(l)$

电池反应 $H_2(p_{H_2})+HgO(s) = Hg(l)+H_2O(l)$

(6) 负极 $3H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 6H^+(aq)+6e^-$

正极 $Sb_2O_3(s)+6H^+(aq)+6e^- \longrightarrow 2Sb(s)+3H_2O(l)$

电池反应 $3H_2(p_{H_2})+Sb_2O_3(s) = 2Sb(s)+3H_2O(l)$

(7) 负极 $Fe^{2+}(a_2) \longrightarrow Fe^{3+}(a_1)+e^-$

正极 $Ag^+(a_{Ag^+})+e^- \longrightarrow Ag(s)$

电池反应 $Fe^{2+}(a_2)+Ag^+(a_{Ag^+}) = Fe^{3+}(a_1)+Ag(s)$

(8) 负极 $2Na(Hg)(a_{am}) \longrightarrow 2Na^+(a_{Na^+})+2Hg(l)+2e^-$

正极 $HgO(s)+H_2O(l)+2e^- \longrightarrow Hg(l)+2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应 $2Na(Hg)(a_{am})+HgO(s)+H_2O(l)$

$= 2Na^+(a_{Na^+})+2OH^-(a_{OH^-})+3Hg(l)$

2. 试将下述化学反应设计成电池：

(1) $AgCl(s) = Ag^+(a_{Ag^-})+Cl^-(a_{Cl^-})$

(2) $AgCl(s)+I^-(a_{I^-}) = AgI(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

(3) $H_2(p_{H_2})+HgO(s) = Hg(l)+H_2O(l)$

(4) $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+Ag^+(a_{Ag^+}) = Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})+Ag(s)$

(5) $2H_2(p_{H_2})+O_2(p_{O_2}) = 2H_2O(l)$

(6) $Cl_2(p_{Cl_2})+2I^-(a_{I^-}) = I_2(s)+2Cl^-(a_{Cl^-})$

(7) $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(a_{H^+})+OH^-(a_{OH^-})$

(8) $Mg(s)+\frac{1}{2}O_2(g)+H_2O(l) = Mg(OH)_2(s)$

(9) $Pb(s)+HgO(s) = Hg(l)+PbO(s)$

(10) $Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})+Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}) = Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})+Tl^+(a_{Tl^+})$

【解题过程】 (1) $Ag(s) \mid Ag^+(a_{Ag^+}) \parallel Cl^-(a_{Cl^-}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

(2) $Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(a_{I^-}) \parallel Cl^-(a_{Cl^-}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

(3) $Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid NaOH(a) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

(4) $Pt \mid Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \parallel Ag^+(a_{Ag^+}) \mid Ag(s)$

(5) $Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid H^+(a) \mid O_2(p_{O_2}) \mid Pt$

(6) $Pt \mid I_2(s) \mid I^-(a_{I^-}) \parallel Cl^-(a_{Cl^-}) \mid Cl_2(p_{O_2}) \mid Pt$

(7) $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H^+(a_{H^+}) \parallel OH^-(a_{OH^-}) \mid H_2(p^\ominus) \mid Pt$

(8) $Mg(s) \mid OH^-(a_{OH^-}) \mid O_2(g) \mid Pt$

(9) $Pb(s) \mid PbO(s) \mid OH^-(a_{OH^-}) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

(10) $Pt \mid Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}), Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}) \parallel Tl^{2+}(a_{Tl^{3+}}), Tl^+(a_{Tl^+}) \mid Pt$

3. 从饱和 Weston 电池的电动势与温度的关系，试求 298.15 K，当电池产生 2 mol 电子的电荷量时，电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 已知该关系式为

$E/V = 1.018\,45 - 4.05\times10^{-5}(T/K - 293.15) - 9.5\times10^{-7}(T/K - 293.15)^2$

【思路探索】 先利用题意所给的已知条件求得 298.15 K 时的 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，再代入公式 $\Delta_r G_m = -zEF$，$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，$\Delta_r H_m = -\Delta_r G_m + T\cdot\Delta_r S_m$ 进行求解。

【解题过程】 电池在 293.15 K 下的电动势值为：

$$E/V = 1.018\,45 - 4.05\times10^{-5}(T/K - 293.15) - 9.5\times10^{-7}(T/K - 293.15)^2$$
$$= 1.018\,45 - 4.05\times10^{-5}(298.15 - 293.15) - 9.5\times10^{-7}(298.15 - 293.15)^2$$
$$= 1.018\,22\ V$$

则电动势温度系数为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.05\times10^{-5} - 2\times9.5\times10^{-7}\times(T - 293.15)\,V\cdot K^{-1}$$

当 $T = 298.15$ K 时，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -5.0\times10^{-5}\ V\cdot K^{-1}$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = 2\times96\,500(-5.0\times10^{-5})V\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$= -9.65\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2\times96\,500\times1.018\ J\cdot mol^{-1} = -196.52\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \Delta_r G_m + T\cdot\Delta_r S_m = -196.52\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$+ 298.15\times(-9.65J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) = -199.4\ kJ\cdot mol^{-1}$$

4. 298 K 时，下述电池的电动势为 1.228 V：

$Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-1}) \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$

已知 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) = -285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$。试求：

(1) 该电池的温度系数。

(2) 该电池在 273 K 时的电动势。设反应焓在该温度区间为常数。

【思路探索】 (1) 由电池反应可知 $\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O)$，又因为 $\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，两式进行联立，可求得电池的温度系数；(2) 因为反应热在该温度区间为常数，则 $\Delta_r S_m^\ominus$ 也与温度无关。即 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 为常数，所以将 $T_1 = 298$ K 和 $T_2 = 293$ K 时有关数据分别代入 $\Delta_r H_m = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p(T_2 - T_1)$。

【解题过程】 根据电池 $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-2}) \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$

负极 $H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \longrightarrow H_2O(l)$

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) = H_2O(l)$

故 $\Delta H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_f H_m^\ominus + zFE}{zFT} = \left(\frac{-285\,830 + 2\times96\,500\times1.228}{2\times96\,500\times298}\right)V\cdot K^{-1}$$

$$=-8.49\times10^{-4}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

根据吉布斯自由能与温度关系公式，即 Gibbs－Helmholtz 公式：

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p=-\frac{\Delta_r H_m}{T^2},\Delta G=-zEF$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{-zEF}{T}\right)}{\partial T}\right]_p=-zF\left[\frac{\partial\left(\frac{E}{T}\right)}{\partial T}\right]_p=-\frac{\Delta_r H_m}{T^2}$$

等号两边积分： $zF\int_{\frac{E_1}{T_1}}^{\frac{E_2}{T_2}}\mathrm{d}\left(\frac{E}{T}\right)=\Delta_r H_m\int_{T_1}^{T_2}\frac{1}{T^2}\mathrm{d}T$

积分结果为： $zF\left(\frac{E_2}{T_1}-\frac{E_1}{T_1}\right)=\Delta_r H_m\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

将 $T_2=273\ \mathrm{K}$ $T_1=298\ \mathrm{K}$ 代入上式，可得

$$2\times96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}\times\left(\frac{E_2}{273\ \mathrm{K}}-\frac{1.228\ \mathrm{V}}{298\ \mathrm{K}}\right)=-285.83\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\times\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}}-\frac{1}{273\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $E_2=1.249\ \mathrm{V}$

5. 电池 $Zn(s)\mid ZnCl_2(0.05\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\mid AgCl(s)\mid Ag(s)$ 的电动势与温度的关系为 $E/\mathrm{V}=1.015-4.92\times10^{-4}(T/\mathrm{K}-298)$

试计算在 298 K，当电池有 2 mol 电子的电荷量输出时，电池反应的 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r H_m$，$\Delta_r S_m$ 和此过程的可逆热效应 Q_R。

【解题过程】 将 $T=298\ \mathrm{K}$ 代入题述电动势与温度的关系

$$E/\mathrm{V}=1.015-4.92\times10^{-4}(T/\mathrm{K}-298)E/\mathrm{V}$$
$$=1.015-4.92\times10^{-4}(298-298)=1.015$$

$E/\mathrm{V}=1.015-4.92\times10^{-4}(T/\mathrm{K}-298)$ 两端对温度求导

$$(\partial E/\partial T)_p=-4.92\times10^{-4}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

电池有 2 mol 电子的电荷量输出，$z=2$

$$\Delta_r G_m=-zEF$$
$$=-2\times1.015\ \mathrm{V}\times96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}=-195.90\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m=zF(\partial E/\partial T)_p$$
$$=2\times96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}\times(-4.92\times10^{-4}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}})$$
$$=-94.96\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m$$
$$=-195.90\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}+298\ \mathrm{K}\times(-94.96\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$$
$$=-224.20\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$Q_R=T\Delta_r S_m=298\ \mathrm{K}\times(-94.96\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})=-28.30\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

6. 在 298 K 时，电池 $Hg(l)\mid Hg_2Cl_2(s)\mid HCl(a)\mid Cl_2(p^{\ominus})\mid Pt(s)$ 的电动势为 1.092 V，温度系数为 $9.427\times10^{-4}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$

(1) 写出有 2 个电子得失的电极反应和电池的净反应。

(2) 计算与该电池反应相应的 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r S_m$，$\Delta_r H_m$ 及可逆热效应 Q_R。若只有 1 个电子得失，则这些值又等于多少？

(3) 计算在相同的温度和压力下，与2个电子得失的电池净反应相同的热化学方程式的热效应。

【解题过程】 (1) 电池 $Hg(l)\,|\,Hg_2Cl_2(s)\,|\,HCl(a)\,|\,Cl_2(p^\ominus)\,|\,Pt(s)$ 的电极反应为：

负极 $2Hg(l)+2Cl^-(a_{Cl^-})\longrightarrow Hg_2Cl_2(s)+2e^-$

正极 $Cl_2(g)+2e^-\longrightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $2Hg(l)+Cl_2(g)\longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$

(2) 有两个电子得失，$z=2$。

$\Delta_r G_m=-zEF=-2\times 1.092\ \text{V}\times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}=-210.76\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=2\times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times(9.427\times 10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$=181.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m$$
$$=-210.76\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+298\ \text{K}\times(181.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$=-156.54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$Q_R=T\Delta_r S_m=298\ \text{K}\times 181.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=54.22\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

同理，当只有一个电子得失时，所有热力学函数的变化值和热效应均减半，即

$\Delta_r G_m=-zEF=-1\times 1.092\ \text{V}\times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}=-105.378\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=1\times 96\ 500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times(9.427\times 10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$=90.97\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m=-105.378\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+298\ \text{K}\times(90.97\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$=-78.269\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$Q_R=T\Delta_r S_m=298\ \text{K}\times 181.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=54.22\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) 热化学反应方程式相同，焓变相同，即

$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m$$
$$=-210.76\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+298\ \text{K}\times(181.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$=-156.54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7. 一个可逆电动势为1.07 V的原电池，在恒温槽中恒温至293 K。当此电池短路时(即直接发生化学反应，不做电功)，相当于有1 000 C的电荷量通过。假定电池中发生的反应与可逆放电的反应相同，试求以此电池和恒温槽都看作系统时总的熵变。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变，还需何种数据？

【思路探索】 将有关数据代入公式 $\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\cdot\Delta_r S_m$，$\Delta S_{总}=\Delta S_{槽}+\Delta S_{电池}$ 直接求解。

【解题过程】 电池短路不做电功，其焓变 ΔH 全部转化为热，只放出热能，俗称电池"烧掉了"，这时 $Q_p=-\Delta H$。恒温槽与电池进行热效换，即恒温槽热量得失与电池热效应数值上相等，符号相反。

$$\Delta S_{槽}=\frac{Q_p}{T}=-\frac{\Delta H}{T}$$

若电池恒温可逆放电，则热效应为

$$Q_R=T\Delta S=\Delta H+zFE$$

第9章

$$\Delta S_{电池}=\frac{Q_R}{T}=\frac{\Delta H+zFE}{T}$$

$$\Delta S_{总}=\Delta S_{电池}+\Delta S_{槽}=\frac{\Delta H+zFE}{T}-\frac{\Delta H}{T}=\frac{zFE}{T}$$

$$=\left(\frac{1\,000\times 1.07}{293}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}=3.65\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

如果要分别求算恒温槽和电池的熵变，则需要电池反应的焓变值，或与电池反应相同的化学反应的等压热效应。

8. 分别写出下列电池的电极反应、电池反应，列出电动势 E 的计算公式，并计算电池的标准电动势 $E^\ominus$。设活度因子均为 1，气体为理想气体。所需的标准电极电势从电极电势表中查阅。

(1) $\mathrm{Pt}\mid H_2(p^\ominus)\mid \mathrm{KOH}(0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\mid O_2(p^\ominus)\mid \mathrm{Pt}$

(2) $\mathrm{Pt}\mid H_2(p^\ominus)\mid H_2SO_4(0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\mid O_2(p^\ominus)\mid \mathrm{Pt}$

(3) $\mathrm{Ag(s)}\mid \mathrm{AgI(s)}\mid I^-(a_{I^-})\parallel Ag^+(a_{Ag^+})\mid \mathrm{Ag(s)}$

(4) $\mathrm{Pt}\mid Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}),Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})\parallel Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}),Tl^{+}(a_{Tl^+})\mid \mathrm{Pt}$

(5) $\mathrm{Hg(l)}\mid \mathrm{HgO(s)}\mid \mathrm{KOH}(0.5\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\mid \mathrm{K(Hg)}(a_{am}=1)$

【思路探索】 考查电极反应、电池反应和电动势，电池可逆地输出 1 mol 电子的电量，$a_i=\dfrac{m_i}{m^\ominus}$，$a(g)=\dfrac{p}{p^\ominus}$。

【解题过程】 (1) 负极 $H_2(p_{H_2})+2OH^-(a_{OH^-})\longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极 $\frac{1}{2}O_2(P_{O_2})+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2})+H_2(p_{H_2})\longrightarrow H_2O)(l)$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}a_{O_2}^{1/2}}=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{(p_{H_2}/p^\ominus)(p_{O_2}/p^\ominus)^{1/2}}=E^\ominus$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{O_2|OH^-}-\varphi^\ominus_{H_2O|H_2}$$

从电极电势表中查得 $\varphi^\ominus_{O_2|OH}=0.40\ \mathrm{V}$，$\varphi^\ominus_{H_2O|H_2}=-0.83\ \mathrm{V}$

$$E^\ominus=0.40\ \mathrm{V}-(-0.83\ \mathrm{V})=1.23\ \mathrm{V}$$

(2) 负极 $H_2(p_{H_2})\longrightarrow 2H^+(a_{H^+})+2e^-$

正极 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2})+2H^+(a_{H^+})+2e^-\longrightarrow H_2O(l)$

电池反应 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2})+H_2(p_{H_2})\longrightarrow H_2O(l)$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}a_{O_2}^{1/2}}=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{(p_{H_2}/p^\ominus)^{\frac{1}{2}}(p_{O_2}/p^\ominus)^{\frac{1}{4}}}=E^\ominus$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{O_2}\mid OH^--\varphi^\ominus_{H_2O|H_2}$$

从电极电势表中查得 $\varphi^\ominus_{O_2|OH}=0.40\mathrm{V}$，$\varphi^\ominus_{H^+|H_2}=-0.83\mathrm{V}$

$$E^\ominus=0.40\ \mathrm{V}-(-0.83\ \mathrm{V})=1.23\ \mathrm{V}$$

(3) 负极 $\mathrm{Ag(s)}+I^-(a_{I^-})\longrightarrow \mathrm{AgI(s)}+e^-$

正极 $Ag^+(a_{Ag^+})+e^- \longrightarrow Ag(s)$

电池反应 $Ag^+(a_{Ag^+})+I^-(a_{I^-}) \longrightarrow AgI(s)$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}a_{I^-}}$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{Ag^+/Ag}-\varphi^\ominus_{AgI/I^-}$$

从电极电势表中查得 $\varphi^\ominus_{Ag^+|Ag}=0.80\ V$，$\varphi^\ominus_{AgI|I^-}=-0.15\ V$

$$E^\ominus=0.80\ V-(-0.15\ V)=0.95\ V$$

(4) 负极 $Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) \longrightarrow Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})+2e^-$

正极 $Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}})+2e^- \longrightarrow Tl^+(a_{Tl^+})$

电池反应 $Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})+Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}) \longrightarrow Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})+Tl^+(a_{Tl^+})$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{4+}}\cdot a_{Tl^+}}{a_{Sn^{2+}}\cdot a_{Tl^{3+}}}$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{Tl^{3+}}-\varphi^\ominus_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}$$

从电极电势表中查得，$\varphi^\ominus_{Tl^{3+}|Tl^+}=1.25\ V$　$\varphi^\ominus_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}=0.15\ V$

$$E^\ominus=1.25\ V-0.15\ V=1.10\ V$$

(5) 负极 $\frac{1}{2}Hg(l)+OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}HgO(s)+\frac{1}{2}H_2O(l)+e^-$

正极 $K^+(a_k)+nHg(l)+e^- \longrightarrow K(Hg)(a_{am})$

电池反应 $nHg(l)+K^+(a_{k^+})+OH^-(a_{OH^-})=\!=\!=\frac{1}{2}HgO(s)+\frac{1}{2}H_2O(l)+K(Hg)(a_{am})$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{am}}{a_{OH^-}\cdot a_{k^+}}$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{K^+|K(Hg)}-\varphi^\ominus_{OH^-|HgO|Hg}$$

由于 Hg(l) 用量不是定值，$E^\ominus$ 随钾汞齐的浓度变化而变化

9. 试为下述反应设计一电池

$$Cd(s)+I_2(s)=\!=\!=Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})+2I^-(a_{I^-})$$

求电池在298 K时的标准电动势 $E^\ominus$、反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数 $K_a^\ominus$。如将电池反应写成

$$\frac{1}{2}Cd(s)+\frac{1}{2}I_2(s)=\!=\!=\frac{1}{2}Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})+I^-(a_{I^-})$$

再计算 $E^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$，比较两者的结果，并说明为什么。

【思路探索】 利用公式 $E^\ominus=\varphi^\ominus_{右}-\varphi^\ominus_{左}$，$\Delta_r G_m^\ominus=-zFE^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_a^\ominus$ 求解。

【解题过程】 电池的负极(阳极)发生氧化反应，而化学反应中 Cd(s) 被氧化成 $Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})$，故负极电池反应为 $Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})+2e^-$；

电池的正极(阴极)发生还原反应，而 $I_2(s)$ 被还原成 I^-，故正极反应为

$$I_2(s)+2e^- \longrightarrow 2I^-(a_{I^-})$$

电池总反应为 $Cd(s)+I_2(s)=\!=\!=Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})+2I^-(a_{I^-})$

查表得 $\varphi^\ominus_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ 9\ V$，$\varphi^\ominus_{I_2/I^-}=0.535\ 5\ V$，故

$E^\ominus=\varphi^\ominus_{I^-|I_2|p_1}-\varphi^\ominus_{Cd^{2+}|Cd}=[0.535\ 5-(-0.402\ 9)]V=0.94\ V$

此电池反应的 $z=2$，所以

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -2 \times 0.94\ \text{V} \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -181.42\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_a^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{181\,420}{8.314 \times 298}\right) = 6.33 \times 10^{31}$$

当电池反应的计量系数缩小一半时，$E^{\ominus}$ 不变，但 $z=1$，故

$$\Delta_r G_{m,t}^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus}/2 = -90.55\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$K_{a,1}^{\ominus} = (K_a^{\ominus})^{\frac{1}{2}} = 7.144 \times 10^{15}$$

电池反应的物质的量减半，$E^{\ominus}$ 不变，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 减半，$K_{a,2}^{\ominus} = (K_a^{\ominus})^{\frac{1}{2}}$

10. 298 K 时，已知如下三个电极的反应及标准还原电极电势，如将电极(1)与(3)和(2)与(3)分别组成自发电池(设活度均为 1)，请写出电池的书面表达式；写出电池反应式并计算电池的标准电动势。

(1)$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$，$\varphi^{\ominus}_{(Fe^{2+}|Fe)} = -0.440\ \text{V}$

(2)$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$，$\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag} = 0.223\ \text{V}$

(3)$Cl_2(p^{\ominus}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$，$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.358\ 3\ \text{V}$

【解题过程】 电极(1)(3)组合

由于 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} = -0.440\ \text{V} < \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.358\ 3\ \text{V}$，故电极(1)作负极，电极(3)作正极。组成的电极如下

$$Fe(s)\ |\ Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})\ \|\ Cl^-(a\ Cl^-)\ |\ Cl_2(p_{Cl_2})\ |\ Pt(s)$$

负极 $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2e^-$

正极 $Cl_2(p_{Cl_2}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $Fe(s) + Cl_2(p_{Cl_2}) \longrightarrow Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} = [1.358\ 3 - (-0.440)]\ \text{V} = 1.798\ 3\ \text{V}$

电极(2)(3)组合：

由于 $\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag} = 0.222\ 3\ \text{V} < \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.358\ 3\ \text{V}$，故电极(2)作负极，电极(3)作正极。组成的电极如下：

$$Ag(s)\ |\ AgCl(s)\ |\ Cl^-(a_{Cl^-})\ |\ Cl_2(p_{Cl_2})\ |\ Pt(s)$$

负极 $Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-$

正极 $\frac{1}{2}Cl_2(p_{Cl_2}) + e^- \longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(p_{Cl_2}) \longrightarrow AgCl(s)$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag} = (1.358\ 3 - 0.22\ 3)\text{V} = 1.136\ 0\ \text{V}$$

11. 列式表示下列两组标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ 之间的关系。

(1)$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe(s)$，$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$，$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$

(2)$Sn^{4+} + 4e^- \longrightarrow Sn(s)$，$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$，$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$

【思路探索】 利用电极反应间的关系求解。

【解题过程】 根据 Hess 定律，电池反应或电极反应相加减，其对应的 Gibbs 自由能变化值也是相加减的关系，而电动势不符合 Hess 定律。

(1)①$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe(s)$，$\Delta G_{m,1}^{\ominus} = -3F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe}$

②$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$, $\Delta_r G^{\ominus}_{m,2} = -2F\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}$

③$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$, $\Delta_r G^{\ominus}_{m,3} = -F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$

根据 Hess 定律，③ = ① − ②，则

$$\Delta_r G_{m,3} = \Delta_r G_{m,1} - \Delta_r G_{m,2}$$

$$-F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -3F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe} - (-2F\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe})$$

故
$$\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 3\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe} - 2\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}$$

(2)①$Sn^{4+} + 4e^- \longrightarrow Sn(s)$, $\Delta_r G^{\ominus}_{m,1} = -4F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn}$

②$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$, $\Delta_r G^{\ominus}_{m,2} = -2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}$

③$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$, $\Delta_r G^{\ominus}_{m,3} = -2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}$

根据 Hess 定律，③ = ① − ②，则

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m,3} = \Delta_r G^{\ominus}_{m,1} - \Delta_r G^{\ominus}_{m,2}$$

$$-2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = -4F\varphi_{Sn^{4+}|Sn} - (-2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn})$$

故
$$\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = 2\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn} - \varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}$$

12. 298 K 时，已知如下电池的标准电动势 $E^{\ominus} = 0.268\,0$ V；

$Pt \mid H_2(p^{\ominus}) \mid HCl(0.08\ mol \cdot kg^{-1}), \gamma_{\pm} = 0.809 \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$

(1) 写出电极反应和电池反应；(2) 计算电池的电动势；(3) 计算甘汞电极的标准电极电势。

【解题过程】 (1) 根据题给电池

$Pt \mid H_2(p^{\ominus}) \mid HCl(0.08\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.809) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$

可得电极反应和电池反应如下：

负极 $H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $H_2(p_{H_2}) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) + 2Hg(l)$

(2) 电池的电动势为

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{HCl}}{a_{H_2}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(a^2_{\pm})^2}{p_{H_2}/p^{\ominus}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{m_{\pm}\ \gamma_{\pm,HCl}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

将 $E^{\ominus} = 0.268\,0$ V，$m_{\pm} = 0.08\ mol \cdot kg^{-1}$，$\gamma_{\pm,HCl} = 0.809$ 代入上式得到

$$E = \left[0.268\,0 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96\,500} \times \ln(0.08 \times 0.809)\right]V = 0.408\,6\ V$$

(3)$\varphi^{\ominus}_{Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)} = E^{\ominus} = 0.268\,0$ V，因为标准氢电极的电势等于零。

13. 试设计一个电池，使其中进行下述反应

$$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + Ag^+(a_{Ag^+}) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+} - (a_{Fe^{3+}})$$

(1) 写出电池的表达式；

(2) 计算上述电池反应在 298 K，反应进度为 1 mol 时的平衡常数 $K^{\ominus}_a$；

(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为 $0.05\ mol \cdot kg^{-1}$ 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中，求当反应达平衡后，Ag^+ 的浓度为多少(设活度因子均等于 1)？

【思路探索】 根据公式 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{+} - \varphi^{\ominus}_{-}$，$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_a$ 和平衡常数的定义直接求解。

【解题过程】 (1) 分析电池反应$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+Ag^{+}(a_{Ag^{+}})\rightleftharpoons Ag(s)+Fe^{3+}(a_{Fe^{2+}})$，$Ag^{+}(a_{Ag^{+}})$还原为Ag(s)，金属银电极作正极，而$Fe^{2+}$氧化为$Fe^{3+}$，作负极，得出电池的表达式为：$Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+} \parallel Ag^{+} \mid Ag(s)$

(2) 电池电动势 $E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$

查电极电动势表得，$\varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag}=0.799\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=0.771\ V$

所以 $E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=(0.799-0.771)V=0.028\ V$

由 $\Delta_r G^{\ominus}_m=-RT\ln K^{\ominus}_a=-zE^{\ominus}F$ 可得：

$$K^{\ominus}_a=\exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right)=\exp\left(\frac{1\times0.028\times96\ 500}{8.314\times298}\right)=2.976$$

(3) 设Ag^{+}的剩余质量摩尔浓度为x，Fe^{3+}的起始质量摩尔浓度为a，则反应初始时

$$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+Ag^{+}(a_{Ag^{+}})\rightleftharpoons Ag(s)+Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$$

0	0	a
x	x	$a-x$

反应平衡时 $K^{\ominus}_a=\dfrac{(a-x)/m^{\ominus}}{(x/m^{\ominus})^2}=2.976$

将 $a=0.05\ mol\cdot kg^{-1}$ $m^{\ominus}=1$ 代入上式，

解得 $x=0.044\ 2\ mol\cdot kg^{-1}$

即加入过量磨细的银粉后，Ag^{+}的剩余质量摩尔浓度为$0.044\ 2\ mol\cdot kg^{-1}$。

14. 试设计合适的电池判断在298 K时，将金属银插在碱溶液中，在通常的空气中银是否会被氧化(空气中氧气分压为21 kPa)?如果在溶液中加入大量的CN^{-}，情况又怎样?已知：

$$[Ag(CN)_2]^{+}+e^{-}=\!=\!=Ag(s)+2CN^{-},\ \varphi^{\ominus}=-0.31\ V$$

【思路探索】 根据能斯特方程 $E=E^{\ominus}-\dfrac{RT}{F}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$ 和 $E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{+}-\varphi^{\ominus}_{-}$ 求得电动势E，根据E的正负来判断反应能否进行。

【解题过程】 金属银和氧化银在碱性溶液中组成的电池、电极反应、电池反应为

$$Ag(s)\mid Ag_2O(s)\mid OH^{-}(a_{OH^{-}})\mid O_2(p_{O_2})\mid Pt(s)$$

负极 $2Ag(s)+2OH^{-}(a_{OH^{-}})\longrightarrow Ag_2O(s)+H_2O(l)+2e^{-}$

正极 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2})+H_2O(l)+2e^{-}\longrightarrow 2OH^{-}(a_{OH^{-}})$

净反应 $2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(p_{O_2})\longrightarrow Ag_2O(s)$

电极电动势 $E=E^{\ominus}-\dfrac{RT}{zF}\ln\dfrac{1}{a_{O_2}^{1/2}}=(\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^{-}}-\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag})-\dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{1}{(p_{O_2}/p^{\ominus})^{1/2}}$

查电极电动势表得，

$$\varphi^{\ominus}_{OH^{-}|O_2}=0.401\ V,\ \varphi^{\ominus}_{OH^{-}|Ag_2O|Ag}=0.344\ V$$

又 $$p_{O_2}/p^{\ominus}=0.21$$

所以 $E=\left[(0.401-0.344)-\dfrac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\dfrac{1}{0.21^{1/2}}\right]V=0.047\ 0\ V$

电极电动势 $E>0$，电池为自发进行，说明金属银在碱性溶液中容易被氧化。同时电动势值较小，金属银被氧化的趋势不大，生成的 Ag_2O 覆盖在金属银表面杜绝了银进一步被氧化。

(2) 根据方程式 $[Ag(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2CN^-$ 可得，加入大量的 CN^- 后形成的电池为 $Ag(s) \mid Ag_2O(s) \mid CN^-(a_{CN^-}), OH^-(a_{OH^-}) \mid O_2(p_{O_2}) \mid Pt(s)$，由于 $\varphi^{\ominus}_{Ag(CN)_2^-|Ag} = -0.31\ V < \varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag}$，Ag 氧化成 $Ag(CN)_2^-$ 而不是 Ag_2O。

15. 在298 K时，分别用金属Fe和Cd插入下述溶液中，组成电池。试判断何种金属首先被氧化？

(1) 溶液中含 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 的活度都是0.1。

(2) 溶液中含 Fe^{2+} 的活度是0.1，而含 Cd^{2+} 的活度是0.003 6。

【解题过程】 (1) 查电极电动势表可知，

$$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} = -0.440\ 2\ V, \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ 9\ V$$

且

$$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} < \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}$$

所以将金属 Fe 和 Cd 插入含 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 溶液中的负极反应为

$$Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + 2e^-$$

正极反应为 $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$

电池反应为 $Cd(s) + Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \longrightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + Fe(s)$

电极电动势 $E = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$

将 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} = -0.440\ 2\ V, \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ 9\ V, Z=2, a(Fe^{2+}) = 0.1, a(Cd^{2+}) = 0.1$ 代入上式，得

$$E = \left[-0.440\ 2 - (-0.402\ 9) - \frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{0.1}{0.1}\right]V = -0.037\ 3\ V$$

可见电池电动势 $E<0$，说明该电池是非自发的，从而说明 Cd(s) 不会被氧化，而是 Fe(s) 被氧化。

(2) 将 $a(Fe^{2+}) = 0.1, a(Cd^{2+}) = 0.1$ 代入 $E = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \varphi^{\ominus}_{Cd^{2-}|Cd} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$ 可得

$$E = \left[-0.440\ 2 - (-0.402\ 9) - \frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{0.003\ 6}{0.10}\right]V$$

$$= 0.005\ 7\ V$$

电动势为正值，说明该电池是自发的，从而说明 Cd(s) 会被氧化，而 Fe^{2+} 被还原。

16. 在298 K时，有电池 $Ag(s) \mid AgCl(s) \mid NaCl(aq) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$，已知化合物的标准生成 Gibbs 自由能分别为 $\Delta_f G^{\ominus}_m(AgCl,s) = -109.79\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G^{\ominus}_m(Hg_2Cl_2,s) = -210.75\ kJ\cdot mol^{-1}$。试写出该电池的电极反应和电池反应，并计算电池的电动势。

【解题过程】 根据电池 $Ag(s) \mid AgCl(s) \mid NaCl(aq) \mid Hg_2Cl_2(s) + Hg(l)$ 可以得出电极反应和电池反应分别为：

负极 $Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-$

正极 $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \longrightarrow Hg(l) + Cl^-(a_{Cl^-})$

第9章

电池反应 $Ag(s)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s)+Hg(l)$

根据吉布斯自由能公式可得：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(AgCl,s) - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2,s)$$

将 $\Delta_f G_m^\ominus(AgCl,s) = -109.79\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2,s) = -210.75\ kJ \cdot mol^{-1}$

代入上式，可得

$$\Delta_r G_m^\ominus = \left[-109.79 - \frac{1}{2}\times(-210.75)\right]kJ \cdot mol^{-1} = -4.415\ kJ \cdot mol^{-1}$$

在标准状态下，有

$$E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\left(\frac{-4\ 415}{96\ 500}\right)V = 0.045\ 75\ V$$

17. 根据下列在 298 K 和标准压力下的热力学数据，计算 HgO(s) 在该温度时的解离压。已知：

(1) 电池 $Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid NaOH(a) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$ 的标准电动势 $E^\ominus = 0.926\ 5\ V$。

(2) 反应 $H_2(p_{H_2})+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -285.83\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(3)298 K 时，下表为各物质的摩尔熵值：

化合物	$HgO(s)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$	$Hg(l)$	$H_2(g)$
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	70.29	205.1	69.91	77.4	130.7

【思路探索】 利用化学反应间的关系求出 HgO(s) 解离时的 $\Delta_r G_m^\ominus$，然后通过公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus$ 求出 $K_a^\ominus$，最后利用 $K_a^\ominus$ 的定义求解。

【解题过程】 根据电池电池 $Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid NaOH(a) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$ 可得电极反应和电池反应。

负极反应：$H_2(p_{H_2})+2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极反应：$HgO(s)+H_2O(l)+2e^- \longrightarrow Hg(l)+2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应：$H_2(p_{H_2})+HgO(s) \longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$ (1)

又 $H_2(p_{H_2})+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ (2)

(1) − (2) 得 $HgO(s) = Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g)$ (3)

根据 Hess 定律可知 $\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$

其中对于反应(1)

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zE^\ominus F = -2\times 0.926\ 5\ V\times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} = -178.81\ kJ \cdot mol^{-1}$$

对于反应(2)

$$\Delta_r S_m^\ominus(2) = S_m^\ominus(H_2O(l)) - S_m^\ominus(H_2) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2)$$

$= (69.91 - 130.7 - 0.5 \times 205.1) \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$= -163.34\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r H_m^\ominus(2) - T\Delta_r S_m^\ominus(2)$

$= -285.83\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} - 298\ \mathrm{K} \times (-163.34\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$

$= -237.15\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m^\ominus(3) = [-178.81 - (-237.15)] \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = 58.34\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{58\ 340}{8.314\ 5 \times 298} = -23.546$$

$$K_p^\ominus = \exp(-23.546) = 5.944 \times 10^{-11}$$

又
$$K_p^\ominus = \left[\frac{p(O_2)}{p^\ominus}\right]^{1/2}$$

$p(O_2) = p^\ominus (K_p^\ominus)^2 = [100\ 000 \times (5.944 \times 10^{-11})^2] \mathrm{Pa} = 3.53 \times 10^{-16}\ \mathrm{Pa}$

18. 在 273 ~ 318 K 的温度范围内，下述电池的电动势与温度的关系可由所列公式表示：

(1)Cu(s) | Cu_2O(s) | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg(l)

$E/\mathrm{mV} = 461.7 - 0.144(T/\mathrm{K} - 298) + 1.4 \times 10^{-4}(T/\mathrm{K} - 298)^2$

(2)Pt(s) | $H_2(p^\ominus)$ | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg(l)

$E/\mathrm{mV} = 925.65 - 0.294\ 8(T/\mathrm{K} - 298) + 4.9 \times 10^{-4}(T/\mathrm{K} - 298)^2$

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) = -285.83\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l) = -237.13\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，试分别计算 HgO(s) 和 Cu_2O(s) 在 298 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。

【思路探索】 利用公式求得各反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$，再利用其加和性和各反应式间关系求解。再结合关系 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE$ 以及 $\Delta_r S_m^\ominus = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 进行求解。

【解题过程】 根据电池 Cu(s) | Cu_2O(s) | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg(l) 可得电极反应和电池反应如下：

负极 $2Cu(s) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow Cu_2O(s) + H_2O(l) + 2e^-$

正极 $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应 $2Cu(s) + HgO(s) \longrightarrow Cu_2O(s) + Hg(l)$

将 T = 298 K 代入 $E/\mathrm{mV} = 461.7 - 0.144(T/\mathrm{K} - 298) + 1.4 \times 10^{-4}(T/\mathrm{K} - 298)^2$ 可得

$$E_1(298\ \mathrm{K}) = E_1^\ominus(298\ \mathrm{K}) = 0.461\ 7\mathrm{V}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + T\Delta_r S_m^\ominus(1)$$

其中 $\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zE_m^\ominus F = -2 \times 0.461\ 7\ \mathrm{V} \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

$= -89.11\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus(1) = zF\left(\frac{\partial E_1}{\partial T}\right)_p$

$= 2 \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} \times (-0.144 \times 10^{-3}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}})$

$= -27.79\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(1) = -89.11\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} + 298\ \mathrm{K} \times (-27.79\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$

$= -97.39\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

根据电池 Pt(s) | $H_2(p^\ominus)$ | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg(l) 可得电极反应和电池反应如下：

负极 $H_2(p^\ominus) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

正极 $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应 $H_2(p^\ominus) + HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + H_2O(l)$ (2)

将 T = 298 K 代入 $E/\text{mV} = 461.7 - 0.144(T/\text{K} - 298) + 1.4 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)^2$ 可得

$$E_2(298\text{ K}) = E_2^\ominus(298\text{ K}) = 0.9257\text{ V}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(2) + T\Delta_r S_m^\ominus(2)$$

其中 $\Delta_r G_m^\ominus(2) = -zE_2^\ominus F = -2 \times 0.9257\text{ V} \times 96\,500\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= -178.66\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus(2) = zF\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96\,500\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-2.948 \times 10^{-3}\text{ V} \cdot \text{K}^{-1})$$

$= -56.90\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(2) = -178.66\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298\text{ K} \times (-56.90\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$= -195.62\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

已知 $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \xlongequal{\quad} H_2O(l, p^\ominus)$ (3)

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(H_2O, l) = -237.13\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) = -285.83\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) − (2) 得 $Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \xlongequal{\quad} HgO(s)$ (4)

根据 Hess 定律

$\Delta_f G_m^\ominus(HgO, s) = \Delta_r G_m^\ominus(4) = \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$

$= [-273.13 - (-178.66)]\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -58.47\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(HgO, s) = \Delta_r H_m^\ominus(3) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$

$= [-285.83 - (-195.62)]\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.21\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) + (4) 得

$$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \longrightarrow Cu_2O \quad (5)$$

$\Delta_f G_m^\ominus(Cu_2O, s) = \Delta_r G_m^\ominus(5) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(4)$

$= (-89.11 - 58.47)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -147.58\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Cu_2O, s) = \Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(4)$

$= (-97.39 - 90.21)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -187.60\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

19. 有电池 Pt | $H_2(p^\ominus)$ | $H^+(a_{H^+})$ ‖ $OH^-(a_{OH^-})$ | $O_2(p^\ominus)$ | Pt，在 298 K 时，已知该电池的标准电动势 $E^\ominus = 0.40$ V，$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l) = -237.13\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。试计算这时 $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$ 的离子积常数 $K_w^\ominus$ 的值。

【解题过程】 根据电池 Pt | $H_2(p^\ominus)$ | $H^+(a_{H^+})$ ‖ $OH^-(a_{OH^-})$ | $O_2(p^\ominus)$ | Pt 可以得出电极反应和电池反应如下：

负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) \longrightarrow H^+(a_{H^+}) + e^-$

正极 $\frac{1}{4}O_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}H_2O(l) + e^- \longrightarrow OH^-(a_{OH^-})$

电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + \frac{1}{4}O_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}H_2O(l) \longrightarrow H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$ (1)

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

将 $z = 1, E^\ominus = 0.40$ V 代入上式，得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -1 \times 0.40\ \text{V} \times 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -38.60\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知 $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{4}O_2(p^\ominus) \xlongequal{\quad} \frac{1}{2}H_2O(l)$ (2)

由(2) 可得 $\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l) = -118.57\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) − (2) 得 $H_2O(l) \xlongequal{\quad} H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$ (3)

根据 Hess 定律

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) = -77.2 - (-237.13)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 80.0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_w^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(3)}{RT} = -\frac{80\ 000}{8.314 \times 298} = -32.29$$

求得水解离的离子积常数 $K_w^\ominus = \exp(-32.29) = 9.5 \times 10^{-15}$

20. 有电池 Zn(s) | $ZnCl_2$($m = 0.005$ mol · kg^{-1}) | Hg(l)，已知在 298 K 时的电动势 $E = 1.227$ V，Debye − Huckel 极限公式中的常数 $A = 0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{\frac{1}{2}}$。试求：

(1) 电极反应和电池的净反应。

(2) 电池的标准电动势 $E^\ominus$（要考虑 $\gamma_\pm$ 的影响）。

(3) 按电池反应有 2 个电子得失，当反应进度为 1 mol 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

【解题过程】 (1) 根据电池 Zn(s) | $ZnCl_2$($m = 0.005$ mol · kg^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l) 得出电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) + 2e^-$

正极 $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \xlongequal{\quad} 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) + Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})$

(2) 由于为强电解质，而 Hg_2Cl_2 为难溶物，电解质溶液的离子强度主要为 $ZnCl_2$ 产生的，离子强度

$$I = \frac{1}{2}\sum_m m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.005 \times 2^2 + 2 \times 0.005 \times (-1)^2]\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$
$$= 0.015\ 0\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A\,|\,z_+ z_-\,|\sqrt{I}$$

将 $A = 0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}, z_+ = 2, z_- = -1, I = 0.015\ 0$ 代入上式，可得

$$\lg\gamma_\pm = -0.509 \times |\,2 \times (-1)\,| \times \sqrt{0.015\ 0} = -0.124\ 7$$

进而求得 $\gamma_\pm = \exp(-0.1247) = 0.750\ 4$

电池电动势

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{B}a_B^{\nu_B}$$

$$=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_+\frac{a_{Zn^{2+}}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_-\frac{a_{Cl^-}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

推得 $E^{\ominus}=E+\frac{RT}{zF}\ln a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2$

$$=E+\frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_+\frac{a_{Zn^{2+}}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_-\frac{a_{Cl^-}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

将 $E=1.227\ \text{V},\gamma_{\pm}=0.7504,\frac{a_{Zn^{2+}}}{m^{\ominus}}=0.005\quad\frac{a_{Cl^-}}{m^{\ominus}}=2\times0.005$ 代入上式

求得 $E^{\ominus}=1.227\ \text{V}+\frac{RT}{2F}\ln[4(0.750\times0.005)^3]=1.0297\ \text{V}$

(3) 将 $z=-2,E^{\ominus}=1.0297\ \text{V},F=96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 代入 $\Delta_rG_m^{\ominus}=-zE^{\ominus}F$ 得

$\Delta_rG_m^{\ominus}=-2\times1.0297\ \text{V}\times96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}=-198.73\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

21. 写出下列浓差电池的电池反应,并计算在 298 K 时的电动势:

(1) $Pt\mid H_2(g,200\ kPa)\mid H^+(a_{H^+})\mid H_2(g,100\ kPa)\mid Pt$

(2) $Pt\mid H_2(p^{\ominus})\mid H^+(a_{H^+,1}=0.01)\parallel H^+(a_{H^+,2}=0.1)\mid H_2(p^{\ominus})\mid Pt$

(3) $Pt\mid Cl_2(g,100\ kPa)\mid Cl^-(a_{Cl^-})\mid Cl_2(g,200\ kPa)\mid Pt$

(4) $Pt\mid Cl_2(p^{\ominus})\mid Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.01)\parallel Cl^-(a_{Cl^-,2}=0.01)\mid Cl_2(p^{\ominus})\mid Pt$

(5) $Zn(s)\mid Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004)\parallel Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02)\mid Zn(s)$

(6) $Pb(s)\mid PbSO_4(s)\mid SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},1}=0.01)\parallel SO_4^{2-})(a_{SO_4^{2-},2}=0.001)\mid PbSO_4(s)\mid Pb(s)$

【解题过程】 (1) 首先根据电池 $Pt\mid H_2(g,200\ kPa)\mid H^+(a_{H^+})\mid H_2(g,100\ kPa)\mid Pt$ 写出该电池的电极反应和电池反应如下:

负极 $H_2(200\ kPa)\longrightarrow 2H^+(a_{H^+})+2e^-$

正极 $2H^+(a_{H^+})+2e^-\longrightarrow H_2(100\ kPa)$

电池反应 $H_2(200\ kPa)\longrightarrow H_2(100\ kPa)$

根据电池反应得电池电动势

$$E_1=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{B}a_B^{\nu_B}=0-\frac{8.314\times298}{2\times96\,500}\ln\frac{100\ kPa/p^{\ominus}}{200\ kPa/p^{\ominus}}=8.90\times10^{-3}\ \text{V}$$

(2) 首先根据电池 $Pt\mid H_2(p^{\ominus})\mid H^+(a_{H^+,1}=0.01)\parallel H^+(a_{H^+,2}=0.1)\mid H_2(p^{\ominus})\mid Pt$ 得出该电池的电极反应和电池反应如下:

负极 $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})\longrightarrow H^+(a_{H^+,1}=0.01)+e^-$

正极 $H^+(a_{H^+,2}=0.1)+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}(p^{\ominus})$

电池反应 $H^+(a_{H^+,2}=0.1)\longrightarrow H^+(a_{H^+,1}=0.01)$

根据电池反应得电池电动势

$$E_2=-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+,1}}{a_{H^+,2}}=-\frac{8.314\times298}{96\,500}\times\ln\frac{0.01}{0.1}\text{V}=0.0591\ \text{V}$$

(3) 首先根据电池 $Pt\mid Cl_2(g,100\ kPa)\mid Cl^-(a_{Cl^-})\mid Cl_2(g,200\ kPa)\mid Pt$ 写出该

电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) \longrightarrow H^+(a_{H^+,1}=0.01)+e^-$

正极 $H^+(a_{H^+,2}=0.1)+e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$

电池反应 $H^+(a_{H^+,2}=0.1) \longrightarrow H^+(a_{H^+,1}=0.01)$

根据电池反应得电池电动势

$$E_3=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{100\ \text{kPa}}{200\text{kPa}}=-\frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{1}{2}\text{V}=0.008\ 9\ \text{V}$$

(4) 首先根据电池

$Pt \mid Cl_2(p^\ominus) \mid Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.01) \parallel Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.01) \mid Cl_2(p^\ominus) \mid Pt$

写出该电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.1) \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)+e^-$

正极 $\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)+e^- \longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2}=0.01)$

电池反应 $Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.1) \longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2}=0.01)$

根据电池反应得电池电动势

$$E_4=-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-,2}}{a_{Cl^-,1}}=-\frac{8.314\times 298}{96\ 500}\times\ln\frac{0.01}{0.1}\text{V}=0.059\ 1\ \text{V}$$

(5) 首先根据电池

$Zn(s) \mid Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004) \parallel Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02) \mid Zn(s)$

写出该电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004)+2e^-$

正极 $Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02)+2e^- \longrightarrow Zn(s)$

电池反应 $Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004)$

根据电池反应得电池电动势

$$E_5=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+},1}}{a_{Zn^{2+},2}}=-\frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{0.004}{0.02}\ \text{V}=0.059\ 1\ \text{V}$$

(6) 首先根据电池

$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},1}=0.01) \parallel SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},2}=0.001)$

写出该电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},1}=0.01) \longrightarrow PbSO_4(s)+2e^-$

正极 $PbSO_4(s)+2e^- \longrightarrow Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},2}=0.001)$

电池反应 $SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},1}=0.01) \longrightarrow SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},2}=0.001)$

根据电池反应得电池电动势

$$E_6=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{SO_4^{2-},2}}{a_{SO_2^{2-},1}}=-\frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{0.001}{0.01}\text{V}=0.029\ 6\ \text{V}$$

22. 298 K 时，有下述电池：

$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid KCl(0.5\ mol\cdot kg^{-1}) \parallel KCl(0.05\ mol\cdot kg^{-1}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

已知该电池的实测电动势为0.053 6 V，在0.5 mol·kg^{-1}和0.05 mol·kg^{-1}的KCl溶液中，$\gamma_\pm$ 值分别为0.649和0.812，计算 Cl^- 离子的迁移数。

【思路探索】 利用能斯特方程求得该浓差电池的 $E_{浓差}$，则 $E_{液接} = E_{实测} - E_{浓差}$；再利用 $E_{液接}$ 与两1-1价型电解质溶液间离子迁移数的关系式求解。

【解题过程】 由题可知，该电池为浓差电池。首先根据电池

$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid KCl(0.5\ mol \cdot kg^{-1}) \parallel KCl(0.05\ mol \cdot kg^{-1}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

写出电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Ag(s) + Cl^-\ (m_{Cl^-,1} = 0.5\ mol \cdot kg^{-1}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-$

正极 $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-\ (m_{Cl^-,2} = 0.05\ mol \cdot kg^{-1})$

电池反应 $Cl^-\ (m_{Cl^-,1} = 0.5\ mol \cdot kg^{-1}) \longrightarrow Cl^-\ (m_{Cl^-,2} = 0.05\ mol \cdot kg^{-1})$

该电池的电动势为

$$E_c = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-,2}}{a_{Cl^-,1}} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_{Cl^-,2}\gamma_\pm\ (0.5\ mol \cdot kg^{-1})}{m_{Cl^-,1}\gamma_\pm\ (0.05\ mol \cdot kg^{-1})}$$

$$= -\frac{8.314 \times 298}{96\ 500} \times \ln\frac{0.05 \times 0.812}{0.5 \times 0.649} = 0.053\ 4\ V$$

由于该电池实测电动势为0.053 6 V，故电池的液接电势为

$$E_j = E - E_c = (0.053\ 6 - 0.053\ 4)V = 0.002\ V$$

根据1—1型电解质的迁移数与液接电势的关系式：

$$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}} = (2t_+ - 1)\frac{8.314 \times 298}{96\ 500} \times \ln\frac{0.5 \times 0.649}{0.05 \times 0.812}$$

$$= 0.000\ 2\ V$$

解得 $t_{K^+} = 0.502, t_{Cl^-} = 1 - t_{K^+} = 0.498$

23. 常用的铅蓄电池可表示为 $Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H_2SO_4(m = 1\ mol \cdot kg^{-1}) \mid PbSO_4(s) \mid PbO_2(s) \mid Pb(s)$。已知在0～60 ℃的温度区内，电动势与温度的关系式为

$$E/V = 1.917\ 37 + 56.1 \times 10^{-6}(t/℃) + 1.08 \times 10^{-8}(t/℃)^2$$

在25 ℃时，电池的 $E^\ominus = 2.041$ V，试计算这时电解质溶液 $H_2SO_4(m = 1\ mol \cdot kg^{-1})$ 的平均活度因子 $\gamma_\pm$。

【解题过程】 首先根据电池 $Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H_2SO_4(m = 1.0\ mol \cdot kg^{-1}) \mid PbSO_4(s) \mid PbO_2(s)$ 写出电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Pb(s) + H_2SO_4(m) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $PbO_2(s) + H_2SO_4(m) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

电池反应 $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(m) \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O(l)$

将 T = 25 ℃代入电动势与温度关系式

$$E/V = 1.917\ 37 + 56.1 \times 10^{-6}(t/℃) + 1.08 \times 10^{-8}(t/℃)^2$$

可求得25 ℃时电池的电动势为

$$E = 1.917\ 37 + 56.1 \times 10^{-6} \times 25 + 1.08 \times 10^{-8} \times 25^2\ V = 1.918\ 8\ V$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{H^+}^{1} a_{SO_4^{2-}}^{2}} = E^\ominus + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\gamma_{H^+} m_{H^+}}{m^\ominus}\right)^4\left(\frac{\gamma_{SO_4^{2-}} - m_{SO_4^{2-}}}{m^\ominus}\right)^2$$

$$= E^\ominus + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{H^+} 2m}{m^\ominus}\right)^2\left(\frac{\gamma_{SO_4^{2-}} m}{m^\ominus}\right) = E^\ominus + \frac{RT}{F}\ln\frac{4\gamma_\pm^2 m^3}{(m^\ominus)^3}$$

推得 $$\ln\gamma_\pm = \frac{F(E-E^\ominus)}{3RT} - \ln\frac{m}{m^\ominus} - \frac{1}{3}\ln 4$$

将 $F=96\ 500, E=1.918\ 8, E^\ominus=2.041\ \mathrm{V}, R=8.314, T=298\ \mathrm{K}$代入上式可得

$$\ln\gamma_\pm = \frac{96\ 500\times(1.918-2.041)}{3\times 8.314\times 298} - \ln 1 - \frac{1}{3}\ln 4 = -2.046$$

进而求得 $$\gamma_\pm = \exp(-2.046) = 0.129$$

24. 在 298 K 和 100 kPa 时，试求电极 Pt | $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ 的标准电极电势。

已知：

(1)1 mol $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O(s)$ 溶于大量水中，$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = 46.735\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

(2)1 mol $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O(s)$ 溶于过量的 I_3^- 离子溶液中，$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = 28.786\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

(3)1mol $I_2(s)$ 溶于过量的 I^- 离子溶液中，$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = 3.431\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

(4)Pt | $I_2(s)$ | I^-, $\varphi_4^\ominus = 0.535\ \mathrm{V}$。

(5) 各物质在 298 K 时的标准摩尔熵如下表：

化合物	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	I^-	$I_2(s)$
$S_m^\ominus/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$	33.47	146.0	105.9	116.7

【解题过程】 电极的电极反应为：

$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2S_2O_3^{2-}(aq)$$

根据条件(1)

$$2Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2S_2O_3^{2-}(aq) + 4Na^+(aq) + 10H_2O(l) \quad (1)$$

根据条件(2)

$$2Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O(s) + I_3^-(aq) \xrightarrow{H_2O} S_4O_6^{2-}(aq) + 4Na^+(aq) + 3I^-(aq) + 10H_2O(l) \quad (2)$$

根据条件(3) $I_2(s) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq)$ (3)

根据条件(4) $I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$ (4)

(1) − (2) 得 $S_4O_6^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \longrightarrow 2S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$ (5)

(3) − (4) 得 $3I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq) + 2e^-$ (6)

(5) − (6) 得 $S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2S_2O_3^{2-}$ (7)

(7) 式即为要求的反应。

根据 Hess 定律有

$$\Delta_r H_m^\ominus(5) = \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$$
$$\Delta_r H_m^\ominus(6) = \Delta_r H_m^\ominus(3) - \Delta_r H_m^\ominus(4)$$
$$\Delta_r H_m^\ominus(7) = \Delta_r H_m^\ominus(5) - \Delta_r H_m^\ominus(6)$$

又 $\Delta_r H_m^\ominus(1) = 2\times 46.735\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 93.47\ \mathrm{kJ\cdot mol}$

$\Delta_r H_m^\ominus(2) = 2\times 28.786\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 57.572\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(3) = 3.431\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r H_m^\ominus(4) = \Delta_r G_m^\ominus(4) + T\Delta_r S_m^\ominus(4) = -zE^\ominus F + T\sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus$$
$$= -2\times 0.535\ \mathrm{V}\times 96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}} + 298\ \mathrm{K}\times(2\times 105.9 - 116.7)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$=-103.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+298\ \text{K}\times 95.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$=-74.92\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

求得 $\Delta_r H_m^\ominus(7)=\Delta_r H_m^\ominus(5)-\Delta_r H_m^\ominus(6)$

$=[(93.47-57.572)-(3.431-74.92)]\text{kJ}\cdot\text{mol}$

$=(35.898-78.351)\text{kJ}\cdot\text{mol}=-42.453\ \text{kJ}\cdot\text{mol}$

$\Delta_r S_m^\ominus(7)=\sum_R \nu_B S_{m,B}^\ominus=(2S_m^\ominus(S_2O_3^{2-})-S_m^\ominus(S_4O_6^{2-})$

$=(2\times 33.47-146.0)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$=-79.06\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(7)=\Delta_r H_m^\ominus(7)-T\Delta_r S_m^\ominus(7)$

$=-42.453\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-298\ \text{K}\times(-79.06\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$

$=-18.893\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

进而求得所求电池的标准电极电势为

$$\varphi^\ominus=-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(7)}{zF}=-\frac{(-18.893\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{2\times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.097\ 9\ \text{V}$$

25. 已知298 K时，反应 $2H_2O(g)=\!=\!=2H_2(g)+O_2(g)$ 的平衡常数为 9.7×10^{-81}，这时 $H_2O(l)$ 的饱和蒸气压为 3 200 Pa，试求 298 K 时下述电池的电动势 E：

$$\text{Pt}\,|\,H_2(p^\ominus)\,|\,H_2SO_4(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\,|\,O_2(p^\ominus)\,|\,\text{Pt}$$

（298 K时的平衡常数是根据高温下的数据间接求出的。由于氧电极上的电极反应不易达到平衡，不能测出电动势 E 的精确值，所以可通过上法来计算 E 值。）

【思路探索】 根据电池的标准电动势 $E^\ominus=\frac{RT}{zF}\ln K_a^\ominus$ 求出平衡常数 K_a，再利用能斯特方程 $E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$ 进行求解。

【解题过程】 根据电池 $\text{Pt}\,|\,H_2(p^\ominus)\,|\,H_2SO_4(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\,|\,O_2(p^\ominus)\,|\,\text{Pt}$ 写出电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $2H_2(p^\ominus)\longrightarrow 4H^+(a_{H^+})+4e^-$

正极 $O_2(p^\ominus)+4H^+(a_{H^+})+4e^-\longrightarrow 2H_2O(l)$

电池反应 $2H_2(p^\ominus)+O_2(p^\ominus)\longrightarrow 2H_2O(l)$

设计下列循环

$$\begin{array}{ccc} 2H_2(p^\ominus)+O_2(p^\ominus) & \xrightarrow{\Delta_r G_m} & 2H_2O(1,p_\ominus=3.2\ \text{kPa}) \\ \Delta_r G_{m,1}\downarrow & & \uparrow\Delta_r G_{m,3} \\ 2H_2O(g,p^\ominus) & \xrightarrow{\Delta_r G_{m,2}} & 2H_2O(g,3.2\ \text{kPa}) \end{array}$$

则 $\Delta_r G_m=\Delta_r G_{m,1}+\Delta_r G_{m,2}+\Delta_r G_{m,3}$

其中 $\Delta_r G_{m,1}=RT\ln K^\ominus=RT\ln(9.7\times 10^{-81})=-456.46\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{m,2}=2RT\ln\frac{p_2}{p_1}=2RT\ \ln\frac{3.2\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}=-17.06\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{m,3}=0$。

求得 $\Delta_r G_m=(-456.46-17.06)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-473.52\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

所以 $E=-\frac{\Delta_r G_m}{zF}=\frac{473.52\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{4\times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}=1.227\ \text{V}$

26. 计算 298 K 时，下述电池的电动势 E：

$$\text{Pb(s)}\mid \text{PbCl}_2\text{(s)}\mid \text{HCl}(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\parallel \text{H}_2(10\ \text{kPa})\mid \text{Pt(s)}$$

已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}=-0.126$ V，该温度下，$PbCl_2$(s) 在水中饱和溶液的质量摩尔浓度为 0.039 mol·kg^{-1}，用 Debye－Huckel 极限公式求活度因子。

【思路探索】 设计电池，根据电池反应结合公式 $E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{sp}$，求出 $\varphi^{\ominus}(\text{PbCl}_2,\text{Pb})$，再结合能斯特方程 $E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$ 进行求解变形得出题中的电池反应的电动势 E。

【解题过程】 (1) 根据电池 Pb(s) | $PbCl_2$(s) | HCl(0.01 mol·kg^{-1}) ‖ H_2(10 kPa) | Pt(s) 写出电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $\text{Pb(s)}+2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})\longrightarrow \text{PbCl}_2\text{(s)}+2\text{e}^-$

正极 $2\text{H}^+(a_{\text{H}^+})+2\text{e}^-\longrightarrow \text{H}_2(10\ \text{kPa})$

电池反应 $\text{Pb(s)}+2\text{H}^+(a_{\text{H}^+})+2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})\longrightarrow \text{PbCl}_2\text{(s)}+\text{H}_2(10\ \text{kPa})$

(2) 为解题需要设计如下电池

$$\text{Pb(s)}\mid \text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}})\parallel \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})\mid \text{PbCl}_2\text{(s)}\mid \text{Pb(s)}$$

设计电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $\text{Pb(s)}\longrightarrow \text{Pb}^-(a_{\text{Pb}^{2+}})+2\text{e}$

正极 $\text{PbCl}_2\text{(s)}+2\text{e}^-\longrightarrow \text{Pb(s)}+2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

净反应 $\text{PbCl}_2\text{(s)}\longrightarrow \text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}})+2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

$PbCl_2$ 饱和溶液的离子强度为

$$I=\frac{1}{2}\sum_B maz_B^2=\frac{1}{2}[0.039\times 1^2+2\times 0.039\times(-1)^2]\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$=0.117\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-A\mid z_+z_-\mid\sqrt{I}=-0.509\times\mid 2\times(-1)\mid\times\sqrt{0.117}=-0.348\ 2$$

求得 $\gamma_{\pm}=\exp(-0.348\ 2)=0.448\ 5$

设计电池的平衡常数

$$K^{\ominus}_{ap}=a_{\text{Pb}^{2+}}\cdot a^2_{\text{Cl}^-}=\left(\gamma_+\frac{m_{\text{Pb}^{2+}}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_-\frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}}\right)^2=4\gamma^3_{\pm}\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^3$$
$$=4\times 0.448\ 5^3\times 0.039^3=2.148\times 10^{-5}$$

设计电池的标准电势

$$E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{ap}=\left[\frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln(2.141\times 10^{-5})\right]\text{V}=-0.138\ \text{V}$$

又由于 $E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}}-\varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}=-0.138$ V

所以 $\varphi^{\ominus}_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}}=E^{\ominus}+\varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}=(-0.138-0.126)\text{V}=-0.264$ V

(3) 题目中 HCl(0.01 mol·kg^{-1}) 溶液的离子强度为

$$I=\frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2=\frac{1}{2}[0.01\times 1^2+0.01\times(-1)^2]\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

求得 $\lg\gamma_{\pm}=-A\mid z_+z_-\mid\sqrt{I}=-0.509\times\mid 1\times(-1)\mid\times\sqrt{0.01}$

$=-0.0509$

所以 $\gamma_{\pm}=\exp(-0.0509)=0.8894$

题述电池的电动势为

$$E=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\varphi^{\ominus}_{PbCl_2|Pb}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{H_2}}{a^2_{H^+}a^2_{Cl^-}}$$

$$=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\varphi^{\ominus}_{PbCl_2|Pb}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{p_{H_2}/p^{\ominus}}{(\gamma_{\pm}m_{H^+}/m^{\ominus})^2(\gamma_{\pm}m_{Cl^-}/m^{\ominus})^2}$$

$$=\left[0+0.264-\frac{8.314\times298}{2\times96\,500}\times\ln\frac{10/100}{(0.8894\times0.01)^2\times(0.8894\times0.01)^2}\right]\text{V}$$

$$=0.0511\text{ V}$$

27. 有如下电池：

$$Cu(s)\mid Cu(Ac)_2(0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})\mid AgAc(s)\mid Ag(s)$$

已知 298 K时，该电池的电动势 $E(298\text{ K})=0.372\text{ V}$，温度为 308 K时，$E(308\text{ K})=0.374\text{ V}$，设电动势随温度的变化是均匀的。又知 298 K 时，$\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799\text{ V}$，$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\text{ V}$。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 当电池可逆地输出 2 mol 电子的电荷量时，求电池反应的 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$。

(3) 求醋酸银 AgAc(s) 的活度积 $K^{\ominus}_{sp}$(设活度因子均为 1)。

【思路探索】 根据电池反应，结合公式 $\Delta_r G_m=-zFE$，$\Delta_r S_m=-zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 根据电池 $Pb(s)\mid PbCl_2(s)\mid HCl(0.01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})\parallel H_2(10\text{ kPa})\mid Pt(s)$ 写出电池的电极反应和电池反应如下：

负极 $Cu(s)\longrightarrow Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})+2e^-$

正极 $2AgAc(s)+2e^-\longrightarrow 2Ag(s)+2Ac^-(a_{Ac^-})$

电池反应 $Cu(s)+2AgAc(s)\longrightarrow 2Ag(s)+Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})+2Ac^-(a_{Ac^-})$

(2) 根据题述条件，电动势随温度的变化时均匀的，故

$(\partial E/\partial T)_p=\Delta E/\Delta T=[(0.374-0.372)/(308-298)]\text{V}\cdot\text{K}^{-1}=0.0002\text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_r G_m=-zFE=-(2\times96\,500\times0.372)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-71.80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m=zF(\partial E/\partial T)_p=(2\times96\,500\times0.0002)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$=38.6\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m=(-71\,800+298\times38.6)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$=-60.29\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) 题目给定电池的电动势为

$$E=\varphi^{\ominus}_{Ac^-|AgACl|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\frac{RT}{2F}\ln(a_{Cu^{2+}}\cdot a^2_{Ac^-})$$

$$0.372\text{ V}=\varphi^{\ominus}_{Ac^-|AgAc|Ag}-0.337\text{ V}-\frac{RT}{2F}\ln[0.1\times(0.2)^2]$$

推得 $\varphi^{\ominus}_{Ac^-|AgAc|Ag} = 0.638\ V$

为了解题需要，另设计电池如下：

$$Ag(s) \mid Ag^+ (a_{Ag^-} \| Ac^- (a_{Ac^-}) \mid AgAc(s) \mid Ag(s))$$

设计电池反应为 $AgAc(s) \longrightarrow Ag^+ + Ac^-$

设电池的电动势为 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{AgAc|Ag} - \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} = \frac{RT}{F}\ln K^{\ominus}_{sp}$

由此推得

$$\ln K^{\ominus}_{sp} = (\varphi^{\ominus}_{AgAc|Ag} - \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag})\frac{F}{RT} = (0.638 - 0.799) \times \frac{96\ 500}{8.314 \times 298} = -6.270$$

进而求得 $K^{\ominus}_{sp} = \exp(-6.270) = 1.89 \times 10^{-3}$

28. 已知 298 K 时，电极 $Hg_2^{2+}(a_{Hg_2^{2+}}) \mid Hg(l)$ 的标准还原电极电势为 0.789 V，$Hg_2SO_4(s)$ 的活度积 $K^{\ominus}_{ap} = 8.2 \times 10^{-7}$，试求电极 $SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}}) \mid Hg_2SO_4(s) \mid Hg(l)$ 的标准电极电势。

【思路探索】 设计电池，结合公式 $E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K$ 以及 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{(Hg_2SO_4|Hg)} - \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg}$ 求解。

【解题过程】 为了解题需要设计电池如下：

$$Hg(l) \mid Hg_2^{2+}(a_1) \| SO_4^{2-}(a_2) \mid Hg_2SO_4(s) \mid Hg(l)$$

该电池的电极反应和电池反应为

负极 $2Hg(l) \longrightarrow Hg_2^{2+}(a_{Hg_2^{2+}}) + 2e^-$

正极 $Hg_2SO_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

电池反应 $Hg_2SO_4(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(a_{Hg_2^{2+}}) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

设计电池的电动势

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{ap} = \left[\frac{8.314 \times 298}{2 \times 96\ 500} \times \ln(8.2 \times 10^{-7})\right]V = -0.180\ V$$

又由于 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Hg_2SO_4|Hg} - \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg}$

所以题述电极的标准电势为

$$\varphi^{\ominus}_{Hg_2SO_4|Hg} = E^{\ominus} + \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg} = -(0.180 + 0.789)V = 0.609\ V$$

29. 298 K 时，试设计合适的电池，用电动势法测定下列各热力学函数值。要求写出电池的表示式和列出所求函数的计算式。

(1) $Ag(s) + Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}) \rightleftharpoons Ag^+ (a_{Ag^+}) + Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$ 的平衡常数。

(2) $Hg_2Cl_2(s)$ 的标准活度积常数 $K^{\ominus}_{ap}$。

(3) $HBr(0.01\ mol \cdot kg^{-1})$ 溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$。

(4) $Ag_2O(s)$ 的分解温度。

(5) $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能。

(6) 弱酸 HA 的解离常数。

【思路探索】 设计合理的电池，利用公式 $E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}$，能斯特方程 $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\prod_B a_B^{\nu_B}$，$\Delta_r G^{\ominus}_m = -zE^{\ominus}F$ 及 $\Delta_r S^{\ominus}_m = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p RT$ 代入数据进行求解。

【解题过程】 (1) 根据化学反应

$$Ag(s) + Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}) \rightleftharpoons Ag^{+}(a_{Ag^{+}}) + Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$$

设计电池如下：

$$Ag(s) \mid Ag^{+}(a_{Ag^{+}}) \parallel Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \mid Pt$$

电池电动势 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} - \varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag} = \dfrac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{ap}$

推得反应的平衡常数 $K^{\ominus} = \exp\left(\dfrac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = \exp\left[\dfrac{z(\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} - \varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag})F}{RT}\right]$

(2) 根据解题需要设计电池如下：

$$Hg(l) \mid Hg_2^{2+}(a_{Hg_2^{2+}}) \parallel Cl^{-}(a_{Cl^{-}}) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$$

设计电池的电动势为 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Cl^{-}|Hg_2Cl_2|Hg} - \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg} = \dfrac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{ap}$

由此推出 Hg_2Cl_2 的标准活度积常数为

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = \exp\left[\frac{z(\varphi^{\ominus}_{Cl^{-}|Hg_2Cl_2|Hg} - \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg})F}{RT}\right]$$

(3) 根据解题需要设计电池如下：

$$Pt \mid H_2(p_{H_2}) \mid HBr(m) \mid AgBr(s) \mid Ag(s)$$

电池反应为 $\dfrac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + AgBr(s) \longrightarrow H^{+}(a_{H^{+}}) + Br^{-}(a_{Br^{-}}) + Ag(s)$

该电池的电动势为 $E = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{zF}\ln\left(\dfrac{a_{H^{+}} \cdot a_{Br^{-}}}{a_{H_2}^{1/2}}\right) = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_{\pm} \cdot \dfrac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$

由此推出 $\ln\gamma_{\pm} = \dfrac{(E^{\ominus} - E)F}{2RT} - \ln\dfrac{m}{m^{\ominus}} = \dfrac{(E^{\ominus} - E)F}{2RT} + 2.303$

(4) 根据解题需要设计电池如下：$Pt \mid O_2(p^{\ominus}) \mid OH^{-}(a) \mid Ag_2O \mid Ag(s)$

设计电池的电池反应为 $Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(s) + \dfrac{1}{2}O_2(g)$

电池电动势为 $E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{OH^{-}|Ag_2O|Ag} - \varphi^{\ominus}_{OH^{-}|O_2}$，

又由于 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F, \Delta_r S_m^{\ominus} = zF\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + zFT\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

设 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为与温度无关的常数，利用化学平衡中计算分解温度的近似公式：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K) - T\Delta_r S_m^{\ominus}(298\ K) = -RT\ln K_p^{\ominus} = -RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\ominus}}\right)^{1/2}$$

测定分解反应平衡时氧气的分压，就可近似计算出 $Ag_2O(s)$ 的分解温度。

(5) 根据解题需要设计电池如下：

$Pt \mid H_2(p^{\ominus}) \mid H^{+}(a) \mid O_2(p^{\ominus}) \mid Pt$ 或 $Pt \mid H_2(p^{\ominus}) \mid OH^{-}(a) \mid O_2(p^{\ominus}) \mid Pt$

吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^{\ominus}(H_2O) = -zFE^{\ominus}$

查出氢氧燃料电池电极的标准电极电势，即可求出水的标准摩尔生成吉布斯自由能。

(6)① 根据需要设计电池如下：

$$Pt \mid H_2(p^{\ominus}) \mid HA(m_1), NaA(m_2), NaCl(m_2) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

电池反应为$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+H^+(a_{H^+})+Cl^-(a_{Cl^-})$

电池电动势$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}\cdot a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}\right)$

查出a_{Cl^-}和标准电极电势，然后测定出电池的电动势，即可求得a_{H^+}。

② 弱酸的解离方程为$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

解离平衡时　　$a_{HA}-a_{H^+}$　a_{H^+}　$a_{A^-}+a_{H^+}$

解离常数为$K_a^{\ominus}(HA)=\frac{a_{H^+}\cdot(a_{A^-}+a_{H^+})}{a_{HA}-a_{H^+}}$

已知a_{HA}和a_{A^-}，将①计算出的a_{H^+}代入上式即可求得解离平衡常数。

30. 298 K时，测得如下电池的电动势E与HBr的质量摩尔浓度的关系如表所示：

$Pt \mid H_2(p^{\ominus}) \mid HBr(m) \mid AgBr(s) \mid Ag(s)$

$m/(mol\cdot kg^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10
E/V	0.312 7	0.278 6	0.234 0	0.200 5

试计算：

(1) 电极$Br^-(a_{Br^-})\mid AgBr(s)\mid Ag(s)$的标准电极电势$\varphi^{\ominus}$。

(2)0.1 $mol\cdot kg^{-1}$的HBr溶液的离子平均活度系数$\gamma_{\pm}$。

【思路探索】 根据能斯特方程$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$以及德拜-休克尔公式$\lg\gamma_{\pm}=-A\mid z_+z_-\mid\sqrt{I}$推出关于$m$的关系式，根据题意中所给数据做线性拟合，从而可以求解。

【解题过程】 (1) 首先根据电池$Pt\mid H_2(p^{\ominus})\mid HBr(m)\mid AgBr(s)\mid Ag(s)$写出电池反应如下：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+AgBr(s)=\!=\!=Ag(s)+H^+(a_+)+Br^-(a_-)$

此电池的电动势$E^{\ominus}$即为$\varphi^{\ominus}(AgBr\mid Ag)$，则

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln(a_+a_-)=\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}-\frac{2.303\times 8.314\times 298}{96\,500}\lg\left(\frac{\gamma_{\pm}m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$=\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}-0.118\,31\,g(m/m^{\ominus})-0.118\,31\,g\gamma_{\pm} \qquad (a)$$

又根据德拜-休克尔公式可知$\lg\gamma_{\pm}=-A\mid z_+z_-\mid(m/m^{\ominus})^{1/2}=-A(m/m^{\ominus})^{1/2}$ (b)

将(b)式代入(a)式可得

$$E+0.118\,3\lg(m/m^{\ominus})=\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}-0.118\,3\,A(m/m^{\ominus})^{1/2} \qquad (c)$$

由(c)式可见，$(E+0.118\lg m)$与$m^{1/2}$成一次线性关系，将m及对应的$E=$ 0.312 7、0.278 6、0.234 0、0.200 5代入(c)式，得

$m/(mol\cdot kg^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10
$m^{1/2}/(mol\cdot kg^{-1})^{1/2}$	0.1	0.1414	0.2236	0.3162
$(E/V)+0.118\,3\lg(m)$	0.076 1	0.0776 1	0.080 09	0.082 2

根据上表数据对$(E+0.118\lg m)$与$m^{1/2}$进行线性拟合得

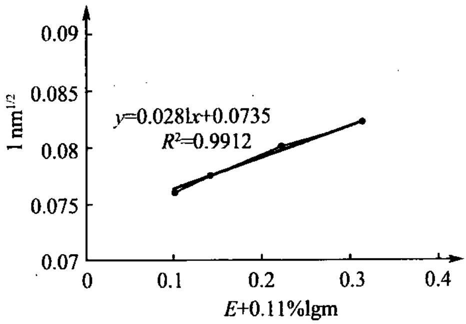


图 9-1

拟合直线的线性方程为

$$E + 0.1183\lg(m/m^{\ominus}) = 0.0735 - 0.0281(m/m^{\ominus})^{1/2}$$

直线的截距数值即为电极 $\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}$ 的电极电势。

(2) 将 $m = 0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 时，$E = 0.2005$ V 代入(a) 式得

$$\lg\gamma_{\pm} = \frac{\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag} - 0.1183\lg(m/m^{\ominus}) - E}{0.1183} = \frac{0.07362 - 0.1183\lg 0.1 - 0.2005}{0.1183}$$

$$= -0.0734$$

解得：$\gamma_{\pm} = \exp(-0.0734) = 0.8894$

31. 电池 $\mathrm{Pt} \mid H_2(p_1) \mid \mathrm{HCl}(m) \mid H_2(p_2) \mid \mathrm{Pt}$ 中，设氢气遵从的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$，式中 $\alpha = 1.48\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$，且与温度、压力无关。当氢气的压力 $p_1 = 2\,000$ kPa，$p_2 = 100$ kPa 时，

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算电池在 298 K 时的电动势。

(3) 当电池放电时，是吸热还是放热？为什么？

【解题过程】 (1) 负极反应 $H_2(p_1) \longrightarrow 2H^+(a_1) + 2e^-$

正极反应 $2H^+(a_1) + 2e^- \longrightarrow H_2(p_2)$

电池反应 $H_2(p_1) = H_2(p_2)$

(2) 参与反应的气体为非理想气体，则

$$\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m \mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{RT}{p} + \alpha\right)\mathrm{d}p = RT\ln\frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$$

$$= 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times \ln\frac{100\ \mathrm{kPa}}{2\,000\ \mathrm{kPa}} + 1.48\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} \times (100\ \mathrm{kPa} - 2\,000\ \mathrm{kPa})$$

$$= -7\,422.14\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} - 0.02812\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$= -7.42\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

电池在 298 K 时的电动势为

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{7.42\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{2\times 96\,500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}} = 0.0384\mathrm{V}$$

(3) 已知 $\Delta_r G_m = -zEF = RT\ln\dfrac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$

可得 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G_m}{zF}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{R}{zF}\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{2\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}\ln\frac{2\,000\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$

$= 1.29\times10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1} > 0$

可见,电池放电时是吸热反应。

又有 $\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times1.29\times10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 24.897\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

反应进度 $\xi = 1\ \text{mol}$

则电池放电时所吸热量为

$Q_R = T\Delta_r S_m\cdot\xi = 298\ \text{K}\times 24.897\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 1\ \text{mol}$

$= 7.42\ \text{kJ}$

32. 在 298 K 时,有电池 $\text{Pt(s)}\mid\text{H}_2(p^\ominus)\mid\text{HI}(m)\mid\text{AuI(s)}\mid\text{Au(s)}$,已知当 HI 质量摩尔浓度 $m = 1.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,$E = 0.97\ \text{V}$;$m = 3.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,$E = 0.41\ \text{V}$;电极 $\text{Au}^+\mid\text{Au(s)}$ 的标准电极电势为 $\varphi^\ominus_{\text{Au}^+|\text{Au}} = 1.68\ \text{V}$。试求:

(1) HI 溶液质量摩尔浓度为 $3.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的平均离子活度因子 $\gamma_\pm$。

(2) AuI(s) 的活度积常数 $K^\ominus_{\text{ap}}$。

【思路探索】 根据题意写出电池反应,利用能斯特方程求解 $\gamma_\pm$;根据需要设计相应电池求解 $E^\ominus$,进而由公式 $E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$,求解 K_a。

【解题过程】 (1) 电池反应为

$$\frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus) + \text{AuI(s)} = \text{Au(s)} + \text{H}^+ + \text{I}^-$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(a_{\text{H}^+}\cdot a_{\text{I}^-}) = \varphi^\ominus_{\text{I}^-|\text{AuI}|\text{Au}} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_\pm\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

当 $m = 1.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,$\gamma_\pm\approx 1$,则

$$0.97\ \text{V} = \varphi^\ominus_{\text{I}^-|\text{AuI}|\text{Au}} - \frac{8.314\times298}{96\,500}\times\ln\left(1\times\frac{1\times10^{-4}}{1.0}\right)^2\ \text{V}$$

得 $\varphi^\ominus_{\text{I}^-|\text{AuI}|\text{Au}} = 0.497\ \text{V}$

当 $m = 3.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,

$$0.41\ \text{V} = 0.497\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln(\gamma_\pm\times3.0)^2\ \text{V}$$

解得 $\gamma_\pm\approx 1.81$

(2) 设计电池为

$$\text{Au(s)}\mid\text{Au}^+\ (a_{\text{Au}^+})\,\|\,\text{I}^-\ (a_{\text{I}^-})\mid\text{AuI(s)}\mid\text{Au(s)}$$

电池反应为 $\text{AuI(s)} \rightleftharpoons \text{Au}^+\ (a_{\text{Au}^+}) + \text{I}^-\ (a_{\text{I}^-})$

则 $E^\ominus = \varphi^\ominus_{\text{I}^-|\text{AuI}|\text{Au}} - \varphi^\ominus_{\text{Au}^+|\text{Au}} = 0.497\ \text{V} - 1.68\ \text{V} = -1.183\ \text{V}$

$$\ln K^\ominus_{\text{ap}} = \frac{zEF^\ominus}{RT} = \frac{96\,500\times(-1.183)}{8.314\times298} = -46.07$$

解得 $K^\ominus_{\text{ap}} = 9.75\times10^{-21}$

33. 有电池 $\text{Hg(l)}\mid$ 硝酸亚汞(m_1),$\text{HNO}_3(m)\,\|$ 硝酸亚汞$(m_2)\text{HNO}_3(m)\mid$

Hg(l)，电池中 HNO_3 的质量摩尔浓度均为 $m=0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。在 291 K 时，维持 $m_2/m_1=10$ 的情况下，Ogg（奥格）对该电池进行了一系列测定，求得电动势的平均值为0.029 V。试根据这些数据确定亚汞离子在溶液中是以 Hg_2^{2+} 还是 Hg^+ 形式存在。

【思路探索】 设亚汞离子的结构为 Hg_n^{n+}，写出电池反应，再根据公式 $E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K_a^{\ominus}$，求解 z（即 n），便得知亚汞离子的形式。

【解题过程】 负极反应 $z\text{Hg(l)}\longrightarrow \text{Hg}_z^{2+}(m_1)+ze^-$

正极反应 $\text{Hg}_z^{2+}(m_2)+ze^-\longrightarrow z\text{Hg(l)}$

电池反应 $\text{Hg}_z^{2+}(m_2)\longrightarrow \text{Hg}_z^{2+}(m_1)$

因为电动势
$$E=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

则
$$z=\frac{RT}{EF}\ln\frac{m_2}{m_1}=-\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}}{0.029\ \text{V}\times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}\ln 10=2$$

即亚汞离子在溶液中是以 Hg_2^{2+} 存在的。

34. 298 K 时，测定下述电池的电动势：

玻璃电极 | pH 缓冲溶液 | 饱和甘汞电极

当所用缓冲溶液的 pH = 4.00 时，测得电池的电动势为 0.112 0 V。若换用另一缓冲溶液重测电动势，得 $E=0.386\ 5$ V。试求该缓冲溶液的 pH。当电池中换用 pH = 2.50 的缓冲溶液时，计算电池的电动势 E。

【解题过程】 两电池的电动势分别为
$$E_1=\varphi_{\text{甘汞}}-\varphi_{\text{玻1}}\quad E_2=\varphi_{\text{甘汞}}-\varphi_{\text{玻2}}$$

玻璃电极的电极电势为
$$\varphi_{\text{玻}}=\varphi_{\text{玻}}^{\ominus}-0.059\ 16\ \text{pHV}$$

则
$$E_2-E_1=\varphi_{\text{玻1}}-\varphi_{\text{玻2}}=0.059\ 16\ \text{V}\times(\text{pH}_2-\text{pH}_1)$$

该缓冲溶液的 pH 为
$$\text{pH}_2=\frac{E_2-E_1}{0.059\ 16\ \text{V}}+\text{pH}_1=\frac{(0.386\ 5-0.112\ 0)\text{V}}{0.059\ 16\ \text{V}}+4.00=8.64$$

当 pH = 2.50 时，电池的电动势为

$$E=E_1+0.059\ 16\ \text{V}\times(\text{pH}-\text{pH}_1)$$
$$=0.112\ 0\ \text{V}+0.059\ 16\times(2.50-4.00)\text{V}$$
$$=0.023\ 26\ \text{V}$$

35. 用电动势法测定丁酸的解离常数。在 298 K 时，安排成如下电池：

$$\text{Pt}\mid \text{H}_2(p^{\ominus})\mid \text{HA}(m_1),\text{NaA}(m_2),\text{NaCl}(m_3)\mid \text{AgCl(s)}\mid \text{Ag(s)}$$

其中 HA 代表丁酸，NaA 为丁酸钠。实验数据如下：

$m_1/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_2/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_3/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	E/V
0.007 17	0.006 87	0.007 06	0.634
0.012 73	0.012 20	0.012 54	0.619
0.015 15	0.014 53	0.014 93	0.615

试求反应 $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ 的解离平衡常数 $K_a^\ominus$。设活度因子均为 I。

【思路探索】 利用题意所给的电池反应，根据能斯特方程 $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$ 推出 HA 解离的 H^+ 的量与 E 的关系式，根据表中的数据求得 H^+ 的量，进而推出 HA 电离常数 K_a。

【解题过程】 电池反应为 $AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(p^\ominus) \longrightarrow Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$

电池电动势为 $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})$

又 $z = 1$，则

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}\cdot a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}\right) = \varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})$$

①$0.634\ V = 0.222\ V - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\times 0.007\ 06)$，$a_{H^+} = 1.52\times 10^{-5}$

②$0.619\ V = 0.222\ V - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\times 0.012\ 54)$，$a_{H^+} = 1.53\times 10^{-5}$

③$0.615\ V = 0.222\ V - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\times 0.014\ 93)$，$a_{H^+} = 1.51\times 10^{-5}$

又所给反应

$$\begin{array}{lccc} & HA & \rightleftharpoons & H^+ & + & A^- \\ t=0 & a_{HA} & & 0 & & a_{A^-} \\ t=t_e & a_{HA}-a_{H^+} & & a_{H^+} & & a_{A^-}+a_{H^+} \end{array}$$

根据解离常数定义

$$K_a^\ominus(HA) = \frac{a_{H^+}\cdot(a_{A^-}+a_{H^+})}{a_{HA}-a_{H^+}} = \frac{a_{H^+}\cdot(a_{A^-}+a_{H^+})}{\frac{m_{HA}}{m^\ominus}-a_{H^+}}$$

$$①K_a^\ominus(HA) = \frac{1.52\times10^{-5}\times(0.006\ 87+1.52\times10^{-5})}{\frac{0.007\ 17}{1}-1.52\times10^{-5}} = 1.46\times10^{-5}$$

$$②K_a^\ominus(HA) = \frac{1.53\times10^{-5}\times(0.012\ 20+1.53\times10^{-5})}{\frac{0.012\ 73}{1}-1.53\times10^{-5}} = 1.47\times10^{-5}$$

$$③K_a^\ominus(HA) = \frac{1.51\times10^{-5}\times(0.014\ 53+1.51\times10^{-5})}{\frac{0.015\ 15}{1}-1.51\times10^{-5}} = 1.46\times10^{-5}$$

三者其平均值得 $\overline{K_a^\ominus}(HA) = 1.46\times10^{-5}$

36. 298 K 时，下述电池的实验数据如表所示：

$Pt\,|\,H_2(p^\ominus)\,|\,Ba(OH)_2(0.005\ 00\ mol\cdot kg^{-1}), BaCl_2(m)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$

$m/(mol\cdot kg^{-1})$	0.005 00	0.011 66	0.018 33	0.028 33
E/V	1.049 83	1.027 83	1.015 97	1.004 44

试求 298 K 时水的离子积常数 $K_w^\ominus$，设活度因子均为 I。

第9章

【思路探索】 根据电池反应，并利用公式能斯特方程及水的离子积常数 $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ 列出 E 关于 K_w 的表达式，再将 K_w 反解出来。

【解题过程】 电池反应负极反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) \longrightarrow H^+(a_{H^+}) + e^-$

正极反应 $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AgCl(s) = Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$

电池电动势为 $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) = \varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})$

已知 $z = 1$，则

$$a_{H^+} = \frac{\exp\left[\frac{(\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} - E)F}{RT}\right]}{a_{Cl^-}} = \exp\left[\frac{(\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} - E)F}{RT} - \ln a_{Cl^-}\right]$$

又有 $K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$

则 $K_w^\ominus = \exp\left[\frac{(\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} - E)F}{RT} - \ln\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}\right]$

可得 ① $K_w^\ominus = \exp\left[\frac{(0.222 - 1.049\ 83) \times 96\ 500}{8.314 \times 298} - \ln\frac{2 \times 0.005\ 00}{2 \times 0.005}\right] = 9.93 \times 10^{-15}$

② $K_w^\ominus = \exp\left[\frac{(0.222 - 1.027\ 83) \times 96\ 500}{8.314 \times 298} - \ln\frac{2 \times 0.011\ 66}{2 \times 0.005}\right] = 1.00 \times 10^{-14}$

③ $K_w^\ominus = \exp\left[\frac{(0.222 - 1.015\ 97) \times 96\ 500}{8.314 \times 298} - \ln\frac{2 \times 0.018\ 33}{2 \times 0.005}\right] = 1.01 \times 10^{-14}$

④ $K_w^\ominus = \exp\left[\frac{(0.222 - 1.004\ 44) \times 96\ 500}{8.314 \times 298} - \ln\frac{2 \times 0.028\ 33}{2 \times 0.005}\right] = 1.03 \times 10^{-14}$

以上数据其平均值得 $\overline{K_w^\ominus}(H_2O, 298\ K) = 1.01 \times 10^{-14}$

37. 在 298 K 时，有下列两个电池：

① $Ag(s) | AgCl(s) |$ HCl 乙醇溶液(m_1) $| H_2(p^\ominus) | Pt-Pt | H_2(p^\ominus) |$ HCl 乙醇溶液(m_2) $| AgCl(s) | Ag(s)$

② $Ag(s) | AgCl(s) |$ HCl 乙醇溶液(m_1) | HCl 乙醇溶液(m_2) $| AgCl(s) | Ag(s)$ $m_2 = 8.224 \times 10^{-3}\ mol \cdot kg^{-1}$，两电池电动势分别为 $E_1 = 0.082\ 2\ V$，$E_2 = 0.057\ 7\ V$。

试求：

(1) 在两种 HCl 的乙醇溶液中离子平均活度因子的比值 $\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}$。

(2) H^+ 离子在 HCl 乙醇溶液中的迁移数 t_{H^+}。

(3) H^+ 和 Cl^- 离子的无限稀释摩尔电导率 Λ^∞_{m,H^+} 和 Λ^∞_{m,Cl^-} 的值。已知 $\Lambda^\infty_{m,HCl} = 8.38 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

【思路探索】 利用能斯特方程以及公式 $\Lambda^\infty_{m,+} = t_+ \Lambda^\infty_m$ 和 $\Lambda^\infty_{m,-} = t_- \Lambda^\infty_m$ 直接变形求解。

【解题过程】 (1) 对于电池 ① 左电池反应为

$$Ag(s) + H^+(a_{H^+,1}) + Cl^-(a_{Cl^-,1}) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AgCl(s)$$

右电池反应为

$$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+H^+(a_{H^+,2})+Cl^-(a_{Cl^-,2})$$

电池净反应为 $H^+(a_{H^+,1})+Cl^-(a_{Cl^-,1})\longrightarrow H^+(a_{H^+,2})+Cl^-(a_{Cl^-,2})$

电池 ① 的电动势为 $E=-\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{H^+,2}\cdot a_{Cl^-,2}}{a_{H^+,1}\cdot a_{Cl^-,1}}\right)$

又 $z=1, a_{H^+,1}\cdot a_{Cl^-,1}=\left(\gamma_{\pm,1}\frac{m_1}{m^{\ominus}}\right)^2, a_{H^+,2}\cdot a_{Cl^-,2}=\left(\gamma_{\pm,2}\frac{m_2}{m^{\ominus}}\right)^2$，则电池 ① 的电动势为

$$E=-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,2}\frac{m_2}{m^{\ominus}}}{\gamma_{\pm,1}\frac{m_1}{m^{\ominus}}}\right)=-\frac{2RT}{F}\ln\frac{\gamma_{\pm,2}m_2}{\gamma_{\pm,1}m_1}$$

即代入数据得，$0.082\ 2\ V=-\frac{2\times 8.314\times 298}{96\ 500}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,2}\times 8.224\times 10^{-3}}{\gamma_{\pm,1}\times 8.238\times 10^{-2}}\right)$

解之得 $\gamma_{\pm,2}/\gamma_{\pm,1}=2.021$

(2) 对于电池 ②

负极反应 $Ag(s)+Cl(a_{Cl^-,1})\longrightarrow AgCl(s)+e^-$

正极反应 $AgCl(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(a_{Cl^-,2})$

电池净反应 $Cl^-(a_{Cl^-,1})\longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2})$

又 $$E_e=-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,2}}{a_{Cl^-,1}}\right)$$

$$E_j=(t_+-t_-)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}}\right)=(2t_+-1)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^{-1},1}}{a_{Cl^-,2}}\right)$$

$$E_{实测}=E_e+E_j=\frac{2t_+RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}}\right)=\frac{2t_+RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,1}\cdot m_1}{\gamma_{\pm,2}\cdot m_2}\right)$$

代入数据得

$$0.057\ 7\ V=2t_+\times\frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\left(\frac{0.082\ 38}{2.02\times 8.244\times 10^{-3}}\right)$$

解得 $$t_+=t_{H^+}=0.703$$

(3) $\Lambda^{\infty}_{m,H^+}=t_{H^+}\Lambda^{\infty}_{m,HCl}$

$\Lambda^{\infty}_{m,Cl^-}=\Lambda^{\infty}_{m,HCl}-\Lambda^{\infty}_{m,H^+}=(1-t_{H^+})\Lambda^{\infty}_{m,HCl}$

$=(1-0.703)\times 8.38\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$=2.49\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

38. 已知 298 K，100kPa 时，C(石墨) 的标准摩尔燃烧焓为 $\Delta_c H^{\ominus}_m=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$。如将 C(石墨) 的燃烧反应安排成燃料电池：

C(石墨,s) | 熔融氧化物 | O_2(g) | M(s)

则能量的利用率将大大提高，也防止了热电厂用煤直接发电所造成的能源浪费和环境污染。试根据一些热力学数据计算该燃料电池的电动势。已知这些物质的标准摩尔熵为

物质	C(石墨,s)	CO_2(g)	O_2(g)
$S^{\ominus}_m/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	5.74	213.74	205.14

【解题过程】 负极反应 $C(s)+2O^{2-} \longrightarrow CO_2(p_{CO_2})+4e^-$

正极反应 $O_2(p_{O_2})+4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$

总电池反应 $C(s)+O_2(p_{O_2}) = CO_2(p_{CO_2})$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B S_{m,B}^{\ominus} = S_m^{\ominus}(CO_2) - S_m^{\ominus}(C(\text{石墨})) - S_m^{\ominus}(O_2 \cdot g)$$

$$= (213.74 - 205.14 - 5.74) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$= 2.86\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_c H_m^{\ominus} = -393.15\ kJ \cdot mol^{-1}$$

则燃料电池的电动势为

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}}{zF}$$

$$= -\frac{-393.5\ kJ \cdot mol^{-1} - 298\ K \times 2.86\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}{4 \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.021\ 6\ V$$

39. 在 298 K 时，下述电池的电动势 $E = 0.1519$ V。

$$Ag(s) \mid AgI(s) \mid HI(a=1) \mid H_2(p^{\ominus}) \mid Pt$$

并已知下列物质的标准摩尔生成焓：

物质	AgI(s)	Ag^+	I^-
$\Delta_f H_m^{\ominus}(kJ \cdot mol^{-1})$	−61.84	105.58	−55.94

试求：

(1) 当电池可逆输出 1 mol 电子的电荷量时，试计算 Q, W_e(膨胀功), W_f(电功) 和电池反应的 $\Delta_r U_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r A_m$, 和 $\Delta_r G_m$ 的值各为多少？

(2) 如果让电池短路，不作电功，则在发生同样的反应时上述各函数的变量又为多少？

【解题过程】 (1) 根据电池 $Ag(s) \mid AgI(s) \mid HI(a=1) \mid H_2(p^{\ominus}) \mid Pt$ 写出电池反应为

$$Ag(s) + H^+ + I^- = AgI(s) + \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$$

膨胀功 $W_e = -p\Delta V = -\sum \nu_B RT = -(0.5 \times 8.314 \times 298) J = -1.239\ kJ$

电功 $W_f = \Delta_r G_m = -zEF = -1 \times 0.151\ 9 V \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} = -14.66\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^{\ominus}(AgI,s) - \Delta_f H_m^{\ominus}(Ag) - \Delta_f H_m^{\ominus}(I^-) - \Delta_f H_m^{\ominus}(H^+)$$

$$= [-61.84 - (-55.94)]\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= -5.90\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = \Delta_r H_m - \Delta_r G_m = (-5.90 + 14.66) kJ \cdot mol^{-1} = 8.76\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - (p\Delta V) = \Delta_r H_m - \sum \nu_B RT$$

$$= -5.90\ kJ \cdot mol^{-1} - \frac{1}{2} \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K$$

$= -7.139\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m = W_f = -14.66\ \text{kJ}$

$\Delta_r S_m = \dfrac{(\Delta_r H_m - \Delta_r G_m)}{T} = \dfrac{14\ 660 - 5\ 900}{298} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$= 29.40\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r A_m = W_{max} = W_e + W_f = (-1.24 - 14.66)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -15.90\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 电池短路、不做电功，发生同样的反应，由于反应的始终态不变，所以所有状态函数的变量均与(1) 小题相同。

另外，由于膨胀功相同，而电功 $W_f = 0, Q_p = \Delta_r H_m = -5.90\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$W_e = -1.239$ kJ，这时 $\Delta_r A_m = W_{max} \neq W_e$。

40. 已知水的离子积常数 $K_w^\ominus$ 在 293 K 和 303 K 时分别为 $K_w^\ominus(293\ \text{K}) = 0.67 \times 10^{-14}$，$K_w^\ominus(303\ \text{K}) = 1.45 \times 10^{-14}$。试求：

(1) 在 298 K 和标准压力时，中和反应 $H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的值(设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系可以忽略)。

(2)298 K 时，OH^- 离子的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的值。已知下述电池的标准电动势 $E^\ominus = 0.927\text{V}$：

$$\text{Pt} \mid H_2(p^\ominus) \mid \text{KOH(aq)} \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(l)}$$

并已知反应 $\text{Hg(l)} + \frac{1}{2}O_2(g, p^\ominus) = \text{HgO(s)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K}) = -58.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

【思路探索】 由题意可知，$\Delta_r S_m^\ominus$ 的值与温度无关，则有 $\ln \dfrac{K_w(T_2)}{K_w(T_1)} = \dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$ 从而求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$；根据题中的电池反应，水解离以及 Hg 氧化的 $\Delta_r G_m^\ominus(i)$，求得 $\Delta_r G_m^\ominus(OH^-)$ 的值。

【解题过程】 (1) 水的解离反应为：$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$，与中和反应 $H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l)$ 为逆反应。

根据题意，解离反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$(解离) 与温度无关，即

$$\ln \frac{K_w^\ominus(T_2)}{K_w^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{1}$$

将 $K_w^\ominus(T_2) = 1.45 \times 10^{-14}$，$K_w^\ominus(T_1) = 0.67 \times 10^{-14}$，$T_1 = 293$ K，$T_2 = 303$ K 代入(1) 式得

$$\ln \frac{1.45 \times 10^{-14}}{0.67 \times 10^{-14}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(\text{解离})}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{293\ \text{K}} - \frac{1}{303\text{K}}\right)$$

求得 $\Delta_r H_m^\ominus$(解离) $= 56.99\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

将 $T_2 = 298$ K 代入(1) 式得

$$\ln \frac{K_w^\ominus(298\ \text{K})}{0.67 \times 10^{-14}} = \frac{56.99\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{293\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

解得 $K_w^\ominus(298\ \text{K}) = 0.99 \times 10^{-14}$

$\Delta_r G_m^\ominus(\text{解离}) = -RT\ln K_w^\ominus(298\ \text{K})$

$= -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln(0.99 \times 10^{-14})$

$= 79.89\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

由于中和反应与解离反应为逆反应，所以

$\Delta_r H_m^\ominus$(中和) $= -\Delta_r H_m^\ominus$(解离) $= -56.99\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus$(中和) $= -\Delta_r G_m^\ominus$(解离) $= -79.89\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ \text{K}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) - \Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K})}{298\ \text{K}}$$

$$= \frac{(-56.99 + 79.89)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298\ \text{K}} = 76.85\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 根据电池 $\text{Pt} \| H_2(p^\ominus) | \text{KOH(aq)} | \text{HgO(s)} | \text{Hg(l)}$ 写出电池的电池反应为

电池反应 $\text{HgO(s)} + H_2(g) \rightleftharpoons \text{Hg(l)} + H_2O(l)$ (1)

水电离反应为 $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$ (2)

又根据已知条件 $\text{Hg(l)} + \frac{1}{2}O_2(g, p^\ominus) \rightleftharpoons \text{HgO(s)}$ (3)

反应(1)+(2)+(3) 得 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$ (4)

反应(4) 的 Gibbs 自由能的变化值 $\Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K})$ 就是 OH^- 离子的标准摩尔生成 Gibbs 自由能，即

$$\Delta_f G_{m,d}^\ominus(OH^-, aq, 298\ \text{K}) = \Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K})$$
$$= \Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K}) + \Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K}) + \Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K})$$
$$= (-178.91 - 58.5 + 79.89)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -157.52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

复习题参考答案

1. 可逆电极有哪些主要类型？每种类型试举一例，并写出该电极的还原反应。对于气体电极和氧化还原电极在书写电极表示式时应注意什么问题？

答：可逆电极主要有以下三种类型。

① 第一类电极，由金属浸在含有该金属离子的溶液构成，例：Zn(s) 插在 $ZnSO_4$ 溶液中 $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$

② 第二类电极，难熔盐和难熔氧化物电极，如氯化银电极 $Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$$

③ 第三类电极，氧化一还原电极. 例：$Fe^{3+}(a_1), Fe^{2+}(a_2) | Pt(s)$

$$Fe^{3+}(a_1) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(a_2)$$

对气体电极和氧化还原电极来说，在书写电极表达式时应注意，气体要注明压力及依附的不活泼金属，氧化还原电极注明电解质的活度和会影响电极电动势值的条件。

2. 什么叫电池的电动势？用伏特表测得的电池的端电压与电池的电动势是否相同？为何在测电动势时要用对消法？

答：电池的电动势是在没有电流通过的条件下，电池两极的金属引线为同一金属时，电池两端的电势差，用伏特表测得的电池的端电压与电池的电动势不同，伏特表与电池接通后，有电流通过，电池中会发生化学反应，溶液的浓度会改变，另外，电池本身具有内阻，所以两者不同。

外消法为了使测定过程无电流产生，外阻大到可以忽略内阻，这时，$U = E$。

3. 为什么 Weston 标准电池的负极采用含有 Cd 的质量分数约为 0.04 ~ 0.12 的 Cd-Hg 齐时，标准电池都有稳定的电动势值？试用 Cd-Hg 的二元相图说明。标准电池的电动势会随温度而变化吗？

答：在 298 K 附近，Cd 含量为 0.04 ~ 0.12 的镉汞齐为两相，一相为 Hg，另一相为 Hg—Cd 的互溶体，在 Cd 的含量为 0.04 ~ 0.12 的范围内。

温度不变 O 点不变，互溶液的组成不变，只是 Hg 单质的量有所改变，Hg 单质活度与质量的多少无关，即不影响镉汞齐的活度，也不影响电极电势，从相图上可以看出，随温度的改变，O 点改变，互溶体的组成改变，镉汞齐的活度随之改变。所以标准电池的电动势随温度改变而改变。Cd—Hg 的二元相图如图 9-2 所示。

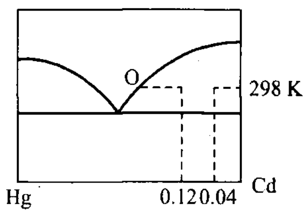


图 9-2

4. 用书面表示电池时有哪些通用符号？为什么电极电势有正有负？用实验能测到负的电动势吗？

答：电池在书面上表达有以下惯例及常用符号。

① 在左边的电极起氧化作用为负极，在右边的起还原作用为正极。

② 用"|"表示物相的界面，用"‖"表示盐桥。

③ 电池电动势用右边电极的还原电势减去左边电极的还原电势．书写电极和电极反应必须遵守物量和电荷量平衡。

电极电势有正有负是因为根据$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -nEF$，$\Delta_r G_m$ 的值是可正可负的量，故 E 有相应的正负，任意电极与标准氢电极组成电池所得的电池电动势 E 数值上等于电极电势的值，所以电极电势有正负，实验中使用电位差计测得可逆电池的电动势 E，结果总是正值，不能测出负的电动势，但因为热力学自发反应 $\Delta_r G_m$ 为负，可以根据 $\Delta_r G_m$ 给出电池电动势的正负。

5. 电极电势是否就是电极表面与电解质溶液之间的电势差？单个电极的电势能否测量？如何用 Nernst 公式计算电极的还原电势？

答：电极电势为人为规定值，实际上是与标准氢电极相比较的相对值。电极的电势可出通过与标准电极组成电池，求出电池电动势的方法求得，还原电极电势的计算公式：$\varphi = \varphi^{\ominus} - \dfrac{RT}{zF}\ln\dfrac{a_{还原}}{a_{氧化}}$

6. 如果规定标准氢电极的电极电势为 1.0 V，则各电极的还原电极电势将如何变化？电池的电动势将如何变化？

答：如果规定氢标准电极电势为 1.0 V，则各电极的还原电势相应增加 1.0 V，而 $E = \varphi_{右} - \varphi_{左}$，电池的电动势不受影响。

7. 在公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ 中，$\Delta_r G_m^\ominus$ 是否表示该电池各物质都处于标准态时，电池反应的 Gibbs 自由能变化值？

答：$\Delta_r G_m^\ominus$ 表示该电池各物质在标准态时，体系进度 $\xi = 1$ 时的电池反应的吉布斯自由能的变化。

8. 有哪些求算标准电动势 $E^\ominus$ 的方法？在公式 $E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$ 中，$E^\ominus$ 是否是电池反应达平衡时的电动势？$K^\ominus$ 是否是电池中各物质都处于标准态时的平衡常数？

答：求 $E^\ominus$ 的方法有 $E^\ominus = \varphi_{右}^\ominus - \varphi_{左}^\ominus$　$E^\ominus = \frac{R_1}{zF}\ln K^\ominus$　$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$　在公式 $E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$ 中，$E^\ominus$ 是指标准电动势，$K^\ominus$ 是一定温度下的平衡常数，不一定是各物质都处于标准态时的平衡常数。

9. 联系电化学与热力学的主要公式是什么？电化学中能用实验测定哪些数据？如何用电势法测定下述各热力学数据？试写出所设计的电池、应测的数据及计算公式。

(1) $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_r H_m^\ominus(H_2O,l)$；

(2) $H_2O(l)$ 的离子积常数 $K_w^\ominus$；

(3) $Hg_2SO_4(s)$ 的溶度积常数 $K_{sp}^\ominus$；

(4) 反应 $Ag(s)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s)+Hg(l)$ 的标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$；

(5) 稀的 HCl 水溶液中，HCl 的平均活度因子 $\gamma_\pm$；

(6) $Ag_2O(s)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和分解压；

(7) 反应 $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(aq) + 2Hg(l)$ 的标准平衡常数 $K_a^\ominus$；

(8) 醋酸的解离平衡常数。

答：联系电化学与热力学的主要公式是：$(\Delta_r G)_{T,p} = -nEF$ 电化学中能够用实验测定电池的 E，$E^\ominus$ 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 等。

用电动势法测定上述各热力学数据，根据公式

$E = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$　$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_G^g a_H^h}{a_A^a a_D^d}$　$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$　$\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$　$Q_R = T\cdot\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$。

① 设计电池 $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H_2(p^\ominus) \mid H_2SO_4(m) \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$

应测数据 298 K 时，电池的电动势 E。

根据 $\Delta_r G_m = -zEF$ 计算出 $\Delta_f G_m(H_2O,l) = \Delta_r G_m$。

② 设计电池 $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H^+(a_{H^+}) \parallel OH^-(a_{OH^-}) \mid H_2(p^\ominus) \mid Pt$

应测电池电动势 $E = \frac{RT}{zF}\ln K_w$。

③ 设计电池 $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid K_2SO_4 \mid$ 摩尔甘汞电极应测电池电动势

$E = \varphi_{甘汞} - \varphi_{Hg^{2+}/Hg}$　$\varphi_{甘汞}$ 是已知

$\varphi_{Hg^{2+}|Hg} = \varphi_{Hg^{2+}|Hg}^\ominus + \frac{RT}{zF}\ln a_{Hg_2^{2+}}$　$\varphi^\ominus$ 已知

$K_{sp}=a_{Hg_2^{2+}}\cdot a_{SO_4^{2-}}$ ($a_{SO_4^{2-}}$ 已知)。

④ 设计电池 $Ag+AgCl \mid NaCl \mid Hg_2Cl_2+Hg$ 应测一定压力下电池电动势与温度之间关系 $\left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_p$，及 298 K 时电池电动势 E_1。

$\Delta_r G_m^\ominus=-zEF$，$\Delta_r H_m^\ominus=\Delta_r G_m^\ominus+zFT_1\left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_p$。

⑤ 设计电池为 $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid HCl(m) \mid AgCl+Ag$

应测电池电动势 $E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})=\varphi^\ominus_{AgCl|Ag}-0.059\lg\gamma_\pm^2\cdot m^2$ 可以求出 $\gamma_\pm$。

⑥ 设计电池为 $Ag, Ag_2O \mid NaOH \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$ 应测数据同 ④

$$\Delta_f H_m^\ominus=-zEF+zFT_1(\partial E/\partial T)_p$$

$$E^\ominus=\frac{RT}{zF}\ln K_a^\ominus=\frac{RT}{zF}\ln p/p^\ominus \text{ 求出 } p \text{ 即为分解压力。}$$

⑦ 设计电池 $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid HCl(aq) \mid Hg+Ag_2Cl_2$ 测定标准电池电动势

$$E^\ominus=\frac{RT}{zF}\ln K_a^\ominus$$

⑧ 设计电池 $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid HAc(m), Ac^-(m_2), Cl^-(m_3) \mid AgCl+Ag$ 应测电池的电动势 E。

根据：$E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})=\varphi^\ominus AgCl\cdot Ag-\frac{RT}{zF}(\ln a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})$

HCl 强电解质 $a_{Cl}\approx m_3$；在稀溶液中 $a_{H^+}\approx m_{H^+}$，$K=\frac{m\,H^+\cdot m_{AC^-}}{m_{HAC}}$

10. 当组成电极的气体为非理想气体时，公式 $\Delta_r H_m=-zEF$ 是否成立？Nernst 公式能否使用？其电动势 E 应如何计算？

答：组成电极的气体为非理想气体时，仍能使用 $\Delta_r G_m=-zEF$，但 Nernst 公式不能使用，应用非理想气体的逸度代替相应的分压来计算。

11. 什么叫液接电势？它是怎样产生的？如何从液接电势的测定计算离子的迁移数？如何消除液接电势？用盐桥能否完全消除液接电势？

答：在两个含有不同溶质的溶液所形成的界面上，或者两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上，存在着微小的电势差，称为液体接界电势，产生的原因是由于离子迁移率的不同而引起的，$E_j=\left(\frac{t_+}{z_+}-\frac{t_-}{z_-}\right)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2}$

12. 根据公式 $\Delta_r H_m^\ominus=-zEF+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，如果 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 为负值，则表示化学反应的等压热效应一部分转变成电功($-zEF$)，而余下部分仍以热的形式放出[因为 $zEF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=T\Delta S=Q_R<0$]。这就表明在相同的始终态条件下，化学反应的 $\Delta_r H_m$ 比接电池反应进行的焓变值大(指绝对值)，这种说法对不对？为什么？

答：不对，H 是状态函数，$\Delta_r H_m$ 的值只和反应的始终态有关，无论反应经历的是化学反应还是电池反应，$\Delta_r H_m$ 值相同，但两种反应的热效应不一样。

第 10 章 电解与极化作用

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 电解与极化作用
  - 分解电压
  - 极化作用
    - 浓差极化
    - 电化学极化
    - 液接电势与消除
  - 电解时电极上的反应
    - 金属的析出与氢的超电势
    - 金属离子的分离
    - 电解还原与氧化的作用
  - 金属电化学
    - 金属的电化学腐蚀
    - 金属的防腐
    - 金属的钝化
  - 化学电源

【本章内容小结】

1. 理论分解电压

使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须外加的最小电压，在数值上等于该电解池作为可逆电池时的可逆电动势。

2. 实际分解电压

要使电解池顺利地进行连续反应，除了克服作为原电池时的可逆电动势外，还要克服由于极化在阴、阳极上产生的超电势 η(阴) 和 η(阳)，以及克服电池电阻所产生的电位降 IR，这三者的加和就称为实际分解电压。

$$E(\text{分解}) = E(\text{可逆}) + \Delta E(\text{不可逆}) + IR$$

$$\Delta E(\text{不可逆}) = \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

3. 电极的极化及其类型

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极实际分解电势值对平衡值的偏离也愈来愈大，这种对可逆平衡电势的偏离称为电极的极化。

(1) 浓差极化　在电解过程中，电极附近某离子浓度由于电极反应而发生变化，

本体溶液中离子扩散的速度又赶不上弥补这个变化，就导致电极附近溶液的浓度与本体溶液间有一个浓度梯度，这种浓度差别引起的电极电势的改变称为浓差极化。

(2) 电化学极化

电极反应总是分若干步进行，若其中一步反应速率较慢，需要较高的活化能，为了使电极反应顺利进行所额外施加的电压称为电化学超电势(亦称为活化超电势)，这种极化现象称为电化学极化。

4. 超电势

在某一电流密度下，实际发生电解的电极电势 $\varphi_{不可逆}$ 与可逆电极电势 $\varphi_{可逆}$ 之间的差值称为超电势。

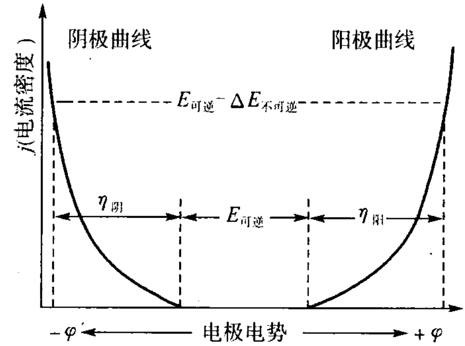
阳极上由于超电势使电极电势变大，阴极上由于超电势使电极电势变小。

$$\eta_{阴} = (\varphi_{可逆} - \varphi_{不可逆})_{阴} \qquad \eta_{阳} = (\varphi_{不可逆} - \varphi_{可逆})_{阳}$$

5. 极化曲线

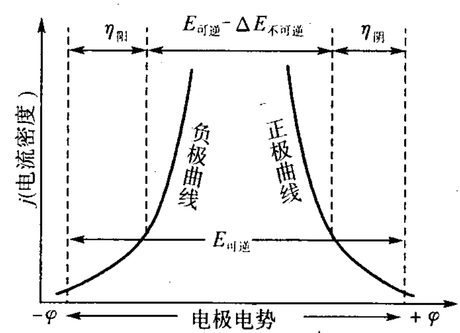
超电势或电极电势与电流密度之间的关系曲线称为极化曲线，极化曲线的形状和变化规律反映了电化学过程的动力学特征。

(1) 电解池中两电极的极化曲线：随着电流密度的增大，两电极上的超电势也增大，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小，由于极化使外加的电压增加，额外消耗了电能。



(2) 原电池中两电极的极化曲线

原电池中，负极是阳极，正极是阴极。随着电流密度的增加，阳极析出电势变大，阴极析出电势变小。由于极化，使原电池的作功能力下降。



6. Tafel 公式

$$\eta = a + b\ln j$$

7. 电解时电极上的竞争反应

(1) 阴极上的反应：电极电势最大的首先在阴极析出。

$$\varphi_{M^{2+}|M} = \varphi^{\ominus}_{M^{2+}|M} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{M^{2+}}}$$

(2) 阳极上的反应：电极电势最小的首先在阳极氧化。

$$\varphi_{A|A^{2-}} = \varphi^{\ominus}_{A|A^{2-}} - \frac{RT}{zF}\ln a_{A^{2-}} + \eta(\text{阳})$$

8. 分解电压

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳极,析出}} - \varphi_{\text{阴极,析出}}$$

9. 金属的电化学腐蚀

(1) 化学腐蚀　金属表面与介质如气体或非电解质液体等因发生化学作用而引起的腐蚀，称为化学腐蚀。化学腐蚀作用进行时无电流产生。

(2) 电化学腐蚀　金属表面与介质如潮湿空气或电解质溶液等，因形成微电池，金属作为阳极发生氧化而使金属发生腐蚀。这种由于电化学作用引起的腐蚀称为电化学腐蚀

10. 金属的腐蚀电势

(1) 析氢腐蚀

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g), \varphi_1 = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2}}{a^2_{H^+}}$$

(2) 吸氧腐蚀

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad \varphi_2 = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{a_{O_2}\cdot a^4_{H^+}}$$

11. 金属的防腐

(1) 非金属防腐

在金属表面涂上油漆、搪瓷、塑料、沥青等，将金属与腐蚀介质隔开。

(2) 金属保护层

在需保护的金属表面用电镀或化学镀的方法镀上 Au, Ag, Ni, Cr, Zn, Sn 等金属，保护内层不被腐蚀。

(3) 电化学保护

① 保护器保护：将被保护的金属如铁作阴极，较活泼的金属如 Zn 作牺牲性阳极。阳极腐蚀后定期更换。

② 阴极电保护：外加电源组成一个电解池，将被保护金属作阴极，废金属作阳极。

③ 阳极电保护：用外电源，将被保护金属接阳极，在一定的介质和外电压作用下，使阳极钝化。

(4) 加缓蚀剂

在可能组成原电池的系统中加缓蚀剂，改变介质的性质，降低腐蚀速度。

(5) 制成耐蚀合金

在炼制金属时加入其它组分，提高耐蚀能力。如在炼钢时加入 Mn, Cr 等元素制成

不锈钢。

经典例题解析

例1 在某铁桶内盛 pH = 3.0 的溶液，试讨论铁桶在隔绝氧气和有氧气存在时的被腐蚀的情况。

【思路探索】 (1) 在隔绝氧气的条件下，铁作为阳极发生氧化作用。H^+ 在阴极上发生还原作用；(2) 在有氧气存在的条件下，O_2 在阴极上发生还原作用，铁作为阳极发生氧化作用，然后根据电极的计算公式 $\varphi_{ox/Red} = \varphi^{\ominus}_{ox/Red} - \frac{RT}{zF}\ln a^{\nu_B}_B$，计算出各电极的电势。两种情况下组成的原电池的电动势，根据 $E = \varphi_+ - \varphi_-$ 来计算，然后判断 E_i 与零的大小，就可断定两种情况下能够发生腐蚀，并且电动势大者，腐蚀的也越严重。

【解题过程】 一般以 $a_{Fe^{2+}} > 10^{-6}$ 作为被腐蚀的标准，在这种情况下，作为阳极的铁的电极电势为

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Fe^{2+}}} = -0.440\ V - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{10^{-6}} = -0.617\ V$$

在 pH = 3.0 时，

$$\varphi_{H^+|H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = (-0.059\ pH)\ V = (-0.059\times 3.0)V = -0.177\ V$$

$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$ 比 $\varphi_{H^+|H_2}$ 小，形成原电池时 Fe 作为阳极而氧化成 Fe^{2+}，组成原电池的电动势为

$$E_1 = \varphi_+ - \varphi_- = -0.177\ V - (-0.617\ V) = 0.44\ V$$

原电池的电动势大于零，电池是自发的，铁是会被腐蚀的，在阴极上将有 H_2 析出。

若有氧气存在，会发生如下反应，即称为耗氧腐蚀，阴极反应为

$$O_2(g) + 4H^+(a_{H^+}) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

已知 $\varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} = 1.229\ V$，$a_{O_2} \approx 0.21$，则

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{a_{O_2}a^4_{H^+}}$$

$$= 1.229\ V - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{0.21\times(0.001)^4} = 1.042\ V$$

显然 $\varphi_{O_2|H^+,H_2O}$ 比 $\varphi_{H^+|H_2}$ 大，与 $\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$ 组成电池的电动势也大，组成原电池的电动势为

$$E_2 = \varphi_+ - \varphi_- = 1.042\ V - (-0.617\ V) = 1.66\ V$$

所以这时铁桶被腐蚀得更快，耗氧腐蚀比析氢腐蚀严重得多。

例2 298 K、$p^{\ominus}$，以 Pt 为阴极，电解含 $FeCl_2(0.01\ mol\cdot kg^{-1})$ 和 $CuCl_2(0.02\ mol\cdot kg^{-1})$ 的水溶液。若电解过程中不断搅拌，超电势可略去不计，并设活泼度因子均为 1。试问：

(1) 何种金属先析出？

(2) 第二种金属析出时至少需施加多大电压?

(3) 当第二种金属析出时,第一种金属离子的浓度为多少?

已知 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.36\ V$

【思路探索】 (1) 根据公式 $\varphi_{ox/Red}=\varphi^{\ominus}_{ox/Red}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$ 计算出 Fe 和 Cu 的析出电极电势,电极电势大者先析出。(2) 根据题意,在阳极上首先析出的是 Cl_2,则计算出 Cl_2 析出的电极电势,然后根据(1) 的结果和公式 $E_{分解}=\varphi_+-\varphi_-$ 可求出分解电压。(3) 当第二种金属开始析出时,可以计算出此时的电极电势,然后代入到第一种电极电势的计算公式,即可求出第一种电极电势的浓度。

【解题过程】 (1) 根据题意,在阴极上,Fe 的析出电势为

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}=\left(-0.440+\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln0.01\right)V=-0.499\ V$$

而 Cu 的析出电势为

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}=\left(0.337+\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln0.02\right)V=0.287\ V$$

因 $\varphi_{Cu^{2+}|Cu}>\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$,所以 Cu 先析出。

(2) 在阳极上,应是 Cl_2 析出,其析出电势为

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=\left(1.36+\frac{8.314\times298}{96\ 500}\times\ln0.06\right)V=1.43\ V$$

则阴极上,当金属 Fe 析出时,分解电压为

$$E_{分解}=\varphi_{Cl_2|Cl^-}-\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=(1.43+0.499)V=1.93\ V$$

即当第二种金属析出时,至少需施加 1.93 V 电压。

(3) 当 Fe 开始在阴极析出时,有

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}=-0.499\ V$$

即 $\ln a_{Cu^{2+}}=\frac{2F}{RT}(-0.499-\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+},Cu})=\frac{2\times96\ 500}{8.314\times298}\times(-0.499-0.337)=-65.1$

故 $a_{Cu^{2+}}=5.34\times10^{-29}$,$m_{Cu^{2+}}=5.34\times10^{-29}\ mol\cdot kg^{-1}$

例3 25 ℃时,用铂电极电解含 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 活度皆为1的电解质溶液。当外加电压逐渐加大时,若不考虑 Cu 或在 Cu 上析出 Ni 的超电势。问在阴极上哪一种离子先析出?外电压加大到第二种离子析出时,第一种离子在溶液中的活度为若干?

【思路探索】 计算并比较 Cu 和 Ni 在阳极上的析出电极电势,电极电势大者首先析出,当第二种金属开始析出时,可以根据公式求出此时电极电势,然后代到第一种电极电势的计算公式,即可求出此时第一种金属的活度。

【解题过程】 25 ℃时在电解池的阴极上:

$$Cu^{2+}(a=1)+2e^-\longrightarrow Cu(s)$$

$$\begin{aligned}E(Cu^{2+}\mid Cu)&=E^{\ominus}(Cu^{2+}\mid Cu)-(RT/zF)\ln\mid a(Cu)/a(Cu^{2+})\mid\\&=E^{\ominus}(Cu^{2+}\mid Cu)=0.340\ 0\ V\end{aligned}$$

$$Ni^{2+}(a=1)+2e^-\longrightarrow Ni(s)$$

$$E(Ni^{2+}\mid Ni)=E^{\ominus}(Ni^{2+}\mid Ni)=-0.23\ V$$

在阴极上进行还原反应,还原电极电势较大的反应应当先进行,由于 $E(Cu^{2+}\mid Cu)$

$> E(Ni^{2+} \mid Ni)$，故在阴极上 Cu(s) 应当首先析出。

随着电解池外加电压的变大，阴极的电极电势变得越来越负，而当 E(阴极) $= E(Ni^{2+} \mid Ni) = -0.23$ V 时，在阴极上开始析出 Ni(s)，这时溶液中 $a(Cu^{2+})$ 可由下式求出：

$$-0.23\ \text{V} = 0.340\ 0\ \text{V} - (RT/zF)\ln\{a(\text{Cu})/a(\text{Cu}^{2+})\}$$

因为 $a(\text{Cu}) = 1$，所以

$$\ln a(\text{Cu}^{2+}) = -(0.23 + 0.340\ 0)\text{V}/(RT/zF)$$
$$= -0.570\ 0 \times 2 \times 96\ 500/(8.314 \times 298.15)$$
$$= -44.38$$

所以 $a(\text{Cu}^{2+}) = 5.32 \times 10^{-20}$

计算至此，读者会提出阴极上会不会有 H_2(g) 析出的问题，现计算如下。

设题给溶液中 $a(H^+) = (K_w)^{1/2} = (1.008 \times 10^{-14})^{1/2}$，析出氢气的压力 $p = 101.325$ kPa。不考虑 H_2(g) 在 Pt 上超电势的前提下，H_2(g) 析出电极电势则为：

$$E\{H^+ \mid H_2(g) \mid Pt\} = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2(H^+)}{p/p^\ominus} = \left(\frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96\ 500}\right)\text{V} \times \ln\frac{1.008 \times 10^{-14}}{1.013\ 25}$$
$$= -0.414\ 1\ \text{V}$$

上述计算表明，若不考虑超电势的影响，在阴极上析出 Ni(s) 之前是不会有 H_2(g) 析出的，若使 H_2(g) 析出，则必须施加更大的外加电压。

例 4 浓差电池 $Pb \mid PbSO_4(s) \mid CdSO_4(b_1 \cdot \gamma_{\pm,1}) \parallel CdSO_4(b_2 \cdot \gamma_{\pm,2}) \mid PbSO_4(s) \mid Pb$

其中 $b_1 = 0.2\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$，$\gamma_{\pm,1} = 0.1$；$b_2 = 0.02\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$，$\gamma_{\pm,2} = 0.32$。已知在两液体接界处 Cd^{2+} 离子的迁移数的平均值为 $t(Cd^{2+}) = 0.37$。

(1) 写出电池反应；

(2) 计算 25 ℃ 时液体接界电势 E(液界) 及电池电动势 E。

【思路探索】 根据公式 $E(\text{液界}) = (t_+ - t_-)\dfrac{RT}{zF}\ln\dfrac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由所给电池可知，构成阴、阳两级的电极为第二类电极，故电极反应为

阳极 $Pb(s) + SO_4^{2-}(a_{\pm,1}) \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$

阴极 $PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(a_{\pm,2})$

电池反应 $SO_4^{2-}(a_{\pm,1}) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(a_{\pm,2})$

(2) 对于 $CdSO_4$ 来说，$a_+ = a_-$，$a_\pm^2 = a_+ \cdot a_-$ 所以 $a_+ = a_- = a_\pm$，$b_{\pm,1} = b_1$

$a_{-,1} = a_{\pm,1} = \gamma_{\pm,1}, b_1/b^\ominus = 0.1 \times 0.2 = 0.02$

$a_{-,2} = a_{\pm,2} = \gamma_{\pm,2}, b_2/b^\ominus = 0.32 \times 0.02 = 0.006\ 4$

因为是双液浓差电池，故在两浓度不同溶液之接界处形成液体接界电势 E(液界)

$$z = 2, E(\text{液界}) = (t_+ - t_-)\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$
$$= \left\{[0.37 - (1 - 0.37)] \times \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96\ 500} \times \ln\frac{0.02}{0.006\ 4}\right\}\text{V}$$
$$= -0.003\ 805\ \text{V}$$

则电池电动势 E 为

$$E = E(\text{浓差}) + E(\text{液界}) = -\frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B} + E(\text{液界})$$

$$= \left\{-\frac{8.314\times 298.15}{2\times 96\,500}\ln\frac{(a_{\pm,2})}{(a_{\pm,1})} - 0.003\,805\right\}\text{V}$$

$$= \left\{-\frac{8.314\times 298.15}{2\times 96\,500}\ln\frac{0.006\,4}{0.02} - 0.003\,806\right\}\text{V}$$

$$= 0.011\,55\ \text{V}$$

例 5 Ag^+ 与 $S_2O_3^{2-}$ 生成配离子，其通式可表示为$[Ag_x(S_2O_3)_y]^{(x-2y)+}$，其中 x，y 为整数。为了研究在约 2 mol·L^{-3} 的硫代硫酸盐溶液中配离子的形式，在 16 ℃ 时对如下两电池测得 $E_1 = 7.8$ mV，$E_2 = 10.3$ mV。

$$(1)\ \text{Ag}\left|\begin{matrix}\text{Ag}^+ & 37.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\\ S_2O_3^{2-} & 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\end{matrix}\right\vdots\vdots\begin{matrix}\text{Ag}^+ & 50\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\\ S_2O_3^{2-} & 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\end{matrix}\right|\text{Ag}$$

$$(2)\ \text{Ag}\left|\begin{matrix}\text{Ag}^+ & 100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\\ S_2O_3^{2-} & 2.13\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\end{matrix}\right\vdots\vdots\begin{matrix}\text{Ag}^+ & 100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\\ S_2O_3^{2-} & 1.88\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\\ S_2O_4^{2-} & 0.25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\end{matrix}\right|\text{Ag}$$

求配离子的形式，设溶液中主要形成一种配离子。

【思路探索】 本题解题的关键是要知道该浓差电池中每一极都形成配离子，而所形成的配离子在溶液中只有一种形式，即$[Ag_x(S_2O_3)_y]^{(x-2y)+}$，且该配离子由如下反应生成，即 $xAg^+ + yS_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag_x(S_2O_3)_y]^{(x-2y)+}$，所以题给电动势值大小是与生成离子后溶液中 Ag^+ 的浓度有关。

【解题过程】 对于题给反应

$$xAg^+ + yS_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag_x^+(S_2O_3)_y^{2-}]^{(x-2y)+}$$

开始时 $\quad c'_{Ag^+} \quad c'_{S_2O_3^{2-}} \quad 0$

平衡时 $\quad c_{Ag^+} \quad c_{S_2O_3^{2-}} \quad c_{[Ag_x^+(S_2O_3)^{2-}]^{(x-2y)+}}$

因为 $c'_{S_2O_3^{2-}} > c'_{Ag^+}$，所以可近似认为

$$c_{[Ag_x^+(S_2O_3)_y^{2-}]^{(x-2y)+}} \approx \frac{1}{x}c'_{Ag^+}$$

$$c_{S_2O_3^{2-}} \approx c'_{S_2O_3^{2-}}$$

$$K^\ominus = \frac{c_{[Ag_x^+(S_2O_3)_y^{2-}]^{(x-2y)+}}/c^\ominus}{(c_{Ag^+}/c^\ominus)^x(c_{S_2O_3^{2-}}/c^\ominus)^y} = \frac{\frac{1}{x}c'_{Ag^+}/c^\ominus}{(c_{Ag^+}/c^\ominus)^x(c'_{S_2O_3^{2-}}/c^\ominus)^y}$$

$$c_{Ag^+} = \left\{\frac{c'_{Ag^+}(c^\ominus)^{x+y-1}}{xK^\ominus(c'_{S_2O_3^{2-}})^y}\right\}^{\frac{1}{x}}$$

温度不变时，$K^\ominus$ 一定。

对电池(1)

阳极 $\quad Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(c_{Ag^+,1}) + e^-$

阴极 $\quad Ag^+(c_{Ag^+,2}) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$

电池反应 $\quad Ag^+(c_{Ag^+,2}) \rightleftharpoons Ag^+(c_{Ag^+,1})$

$$c_{Ag^+,1} = \left\{\frac{37.5\text{m mol}\cdot\text{dm}^{-3}(c^\ominus)^{x+y-1}}{xK^\ominus\times(2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-3})^y}\right\}\frac{1}{x}$$

$$c_{Ag^+,2}=\left\{\frac{50m\ mol\cdot dm^{-3}(c^{\ominus})^{x+y-1}}{xK^{\ominus}\times(2\ mol\cdot L^{-3})^{y}}\right\}\frac{1}{x}$$

$$z=1, E_1(浓差)=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{c_{Ag^+,1}}{c_{Ag^+,2}}$$

$$=-\frac{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 289.15\ K}{1\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}\ln\left(\frac{37.5}{50}\right)^{\frac{1}{x}}$$

$$=7.8\ mV$$

$$x\approx 1$$

对电池(2),同理

$$c_{Ag^+,1}=\left\{\frac{100\ mol\cdot L^{-3}(c^{\ominus})^{x+y-1}}{xK^{\ominus}\times(2.13\ mol\cdot L^{-3})^{y}}\right\}^{\frac{1}{x}}$$

$$c_{Ag^+,2}=\left\{\frac{100\ mol\cdot dm^{-3}(c^{\ominus})^{x+y-1}}{xK^{\ominus}\times(1.88\ mol\cdot dm^{-3})^{y}}\right\}^{\frac{1}{x}}$$

$$则\ E_2(浓差)=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{c_{Ag^+,1}}{c_{Ag,2}}$$

$$=-\frac{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 289.15\ K}{1\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}\ln\left(\frac{1.88}{2.13}\right)^{\frac{y}{x}}$$

$$=-\frac{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 289.15\ K}{96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}\ln\left(\frac{1.88}{2.13}\right)^{y}$$

$$=10.3\ mV$$

$$y\approx 3$$

则配离子的形式为$[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$

例 6 在 298 K 时,当电流密度为 $0.1\ A\cdot cm^{-2}$ 时,$H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在 Ag(s) 电极上的超电势分别为 0.87 和 0.98 V,今用 Ag(s) 电极插入 $0.01\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 NaOH 溶液中进行电解,问该条件下在两个银电极上首先发生什么反应?此时外加电压为多少(设活度系数为 1)?

【思路探索】 根据公式 $\varphi_{ox/Red}=\varphi^{\ominus}_{ox/Red}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{B}a_B^{\nu_B}$ 计算出各类物质的析出电极电势的大小,然后判断首先发生的反应。

【解题过程】 电解时阳极上可能发生的反应:

$$2OH^-(a)\longrightarrow H_2O(l)+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})+2e^-$$

$$Ag(s)+OH^-(a)\longrightarrow\frac{1}{2}Ag_2O(s)+\frac{1}{2}H_2O(l)+e^-$$

$$\varphi_{O_2,OH^-}=\left(\varphi^{\ominus}_{O_2,OH^-}-\frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-}\right)_{平}+\eta_{O_2}=0.401-0.059\ 15\times 2+0.98=1.50\ V$$

$$\varphi_{Ag_2O,Ag}=\varphi^{\ominus}_{Ag_2O,Ag}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}=0.344+0.118\ 3=0.462\ 2\ V$$

因为在阳极上还原电势越负者,越容易发生氧化作用而析出,
所以阳极上 Ag 电极本身氧化成 Ag_2O。
阴极上发生的可能反应为:

$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$$

$$\varphi_{H^+,H_2} = \varphi^\ominus_{H^+,H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2} = 0 + 0.059\ 15\ \lg(10^{-14-(-2)}) - 0.87 = -1.58\ V$$

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na(s)$$

$$\varphi_{Na^+,Na} = \varphi^\ominus_{Na^+,Na} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Na^+}} = -2.713 + (-0.118\ 3) = -2.831\ V$$

在阴极上还原电势愈正愈容易发生还原作用而析出：

因为 $\varphi_{H^+,H_2} > \varphi_{Na^+,Na}$

所以阴极上发生 H_2 的还原反应，放出 H_2 气。

$$E_{外} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.466\ 2 - (-1.58) = 2.042\ V$$

由于生成的 Ag_2O 膜包在银电极外面，会阻止反应的进一步进行。

历年考研真题评析

例1 **（北京化工大学，2000年）** 已知电池

$$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-1}) \mid H_2(g, 100\ kPa) \mid Pt$$

25 ℃ 的电动势为 0.170 5 V。有关物质在 25 ℃ 的标准生成吉布斯函数为：

$$\Delta_f G^\ominus_m\{H_2SO_4(aq)\} = -742.99\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f G^\ominus_m\{PbSO_4(s)\} = -811.24\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(1) 写出电极反应与电池反应；

(2) 求 25 ℃ 时的标准电极电势 $E^\ominus\{SO_4^{2-} \mid PbSO_4(s) \mid Pb\}$；

(3) 求 25 ℃ 时，H_2SO_4 在浓度为 0.01 $mol\cdot kg^{-1}$ 溶液中的 $a_\pm$ 和 $\gamma_\pm$。

【思路探索】 根据化学反应的 $\Delta_r G^\ominus_m$ 的计算公式，$\Delta_r G^\ominus_m = zEF$ 以及能斯特方程式进行变形，代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 电极反应：阳极 $Pb(s) + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4(s) + 2e$

阴极 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2(g, 100\ kPa)$

电池反应 $Pb(s) + H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-1}) \rightarrow PbSO_4(s) + H_2(g, 100\ kPa)$

(2) $\Delta_r G^\ominus_m = \Delta_f G^\ominus_m\{PbSO_4(s)\} - \Delta_f G^\ominus_m\{H_2SO_4(aq)\}$

$= -811.24 + 742.99 = -68.25\ kJ\cdot mol^{-1}$

由于 $\Delta_r G^\ominus_m = zFE^\ominus$

电池电动势：$E^\ominus = \frac{\Delta_r G^\ominus_m}{zF} = \frac{68\ 250}{2\times 96\ 500} = 0.353\ 6\ V$

因 $E^\ominus = E^\ominus\{H^+ \mid H_2\} - E^\ominus\{SO_4^{2-} \mid PbSO_4(s) \mid Pb\}$

$E^\ominus\{SO_4^{2-} \mid PbSO_4(s) \mid Pb\} = -E^\ominus = -0.353\ 6\ V$

(3) 能斯特方程：$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_+^2\,a_-} = E^\ominus + \frac{RT}{2F}\ln a_\pm^3$

$$\ln a_\pm = \frac{2F}{3RT}(E - E^\ominus) = \frac{2\times 96\ 500}{3\times 8.314\times 298}(0.170\ 5 - 0.353\ 6) = -4.754$$

$$a_{\pm} = 0.008\ 62$$

$$b_{\pm} = (b_{+}^{2} b_{1})^{\frac{1}{3}} = (4)^{\frac{1}{3}} \times 0.01 = 0.015\ 87\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm} b^{\ominus}}{b_{\pm}} = \frac{0.008\ 62}{0.0158\ 7} = 0.542\ 9$$

例 2 **(上海交大,2006年)** 25 ℃时,某溶液中含有 $Ag^{+}(a_1 = 0.05)$,$Cd^{2+}(a_2 = 0.001)$,$Ni^{2+}(a_3 = 0.1)$ 和 $H^{+}(a_4 = 0.001,)$ 且已知 $H_2(g)$ 在 Pt、Ag、Cd 及 Ni 上的超电势分别为 0.12,0.2,0.3 及 0.24 V。用 Pt 电极电解上述溶液,当外加电压从零开始逐渐增加时,在阴极上依次发生什么反应?

假设在 Pt 等金属上析出上述各种金属的超电势可忽略不计。

【思路探索】 本题关键是计算出各离子的析出电势,在电解池的阴极上进行还原还原电势愈正的反应愈易于进行。

【解题过程】 上述溶液中各离子析出的可逆电势如下:

$$T = 298.15\ \text{K}$$

$$Ag^{+}(a_1) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$$

$$E(Ag^{+}/Ag) = E^{\ominus}(Ag^{+}/Ag) + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a(Ag)}$$

$$= \left(0.799\ 4 + \frac{8.314 \times 298.15}{96\ 500}\ln\frac{0.05}{1}\right)\text{V} = 0.722\ 4\ \text{V}$$

$$Cd^{2+}(a_2 = 0.001) + 2e^{-} \longrightarrow Cd(s)$$

$$E(Cd^{2+} \mid Cd) = E^{\ominus}(Cd^{2+} \mid Cd) + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a(Cd)}$$

$$= \left(-0.402\ 8 + \frac{0.025\ 687}{2}\ln 0.001\right)\text{V} = -0.491\ 5\ \text{V}$$

$$Ni^{2+}(a_3) + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s)$$

$$E(Ni^{2+} \mid Ni) = E^{\ominus}(Ni^{2+} \mid Ni) + \frac{RT}{zF}\ln a_3$$

$$= \left(-0.23 + \frac{0.256\ 87}{2}\ln 0.1\right)\text{V} = -0.259\ 6\ \text{V}$$

$$2H^{+}(a_1) + 2e^{-} \longrightarrow H_2(101.325\ \text{kPa})$$

$$E(H^{+} \mid H_2) = E^{\ominus}(H^{+} \mid H_2) + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a^2(H^{+})}{a(H_2)}$$

$$= \left[\frac{0.025\ 687}{2}\ln\frac{(0.001)^2}{101.325/100}\right]\text{V} = -0.177\ 6\ \text{V}$$

H_2 在 Pt 上的析出电势

$$E(H_2) = E(H^{+} \mid H_2) - \eta_1 = (-0.177\ 6 - 0.12)\text{V} = -0.297\ 6\ \text{V}$$

H_2 在 Ag 上的析出电势

$$E(H_2) = E(H^{+} \mid H_2) - \eta_2 = -(0.177\ 6 + 0.2)\text{V} = -0.377\ 6\ \text{V}$$

H_2 在 Ni 上的析出电势

$$E(H_2) = E(H^{+} \mid H_2) - \eta_3 = -(0.177\ 6 + 0.24)\text{V} = -0.417\ 6\ \text{V}$$

H_2 在 Cd 上的析出电势

$$E(H_2) = E(H^{+}/H_2) - \eta_4 = -(0.177\ 6 + 0.3)\text{V} = -0.477\ 6\ \text{V}$$

由上述计算可知，当外加电势由零逐渐变大时，在阴极上先析出 Ag，然后析出 Ni，接着是析出 H_2(气)，最后才能析出 Cd。

本章教材习题全解

1. 要在一面积为 100 cm^2 的薄铁片两面都镀上厚度为 0.05 mm 的均匀镍层，计算所需的时间。已知所用电流为 2.0 A，电流效率为 96%，$\rho(Ni,s) = 8.9\ g \cdot cm^{-3}$，$M_{Ni} = 58.7\ g \cdot mol^{-1}$。

【解题过程】 已知 $Q = nzF$，$n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{V\rho}{M}$，又 $Q = It$，所以所需时间为

$$t = \frac{\rho VzF}{MI} = \frac{8.9\times10^3\times0.01\times0.05\times10^{-1}\times2\times2\times96\ 500}{58.7\times10^{-3}\times2\times0.96}\text{s}$$

$$= 15\ 240.8\ \text{s} = 4.23\ \text{h}$$

2. 在 298 K 和标准压力下，试写出下列电解池在两电极上所发生的反应，并计算其理论分解电压：

(1)$Pt(s) \mid NaOH(1.0\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_\pm = 0.68) \mid Pt(s)$

(2)$Pt(s) \mid HBr(0.05\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_\pm = 0.860) \mid Pt(s)$

(3)$Ag(s) \mid AgNO_3(0.50\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_\pm = 0.526) \| AgNO_3(0.01\ mol \cdot kg^{-1}\ \gamma_\pm = 0.902) \mid Ag(s)$

【解题过程】 (1) 由题意知

阴极反应 $2H^+(a_{H^+}) + e^- \longrightarrow H_2(p^\ominus)$

阳极反应 $2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + H_2O(l) + 2e^-$

则

$$E_{理论分解} = \varphi_{阳,可逆} - \varphi_{阴,可逆}$$

$$= \left(\varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}\right) - \left(\varphi^\ominus_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}\right)$$

$$= \varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{OH^-})$$

$$= 0.401\ \text{V} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{(K_w)^2}$$

$$= 0.401 + \frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\ln\frac{1}{(10^{-14})^2}$$

$$= 1.229\ \text{V}$$

(2) 由题意知

阴极反应 $H^+(a_{H^+}) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$

阳极反应 $Br^-(a_{Br^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}Br(l) + e^-$

则 $E_{理论分解} = \varphi_{阳,可逆} - \varphi_{阴,可逆} = \left(\varphi^\ominus_{Br_2|Br^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}\right) - \left(\varphi^\ominus_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}\right)$

$$= (\varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-} - \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}) - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Br^-})$$

$$= \varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-} - \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_{\pm}\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$= 1.065\ \text{V} - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln(0.860\times 0.05)^2\ \text{V}$$

$$= 1.227\ \text{V}$$

(3) 由题知

阴极反应 $Ag^+(a_1) + e^- \longrightarrow Ag(s)$

阳极反应 $Ag(s) \longrightarrow Ag^+(a_2) + e^-$

则$_{理论分解} = \varphi_{阳,可逆} - \varphi_{阴,可逆}$

$$= \left(\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+,右}}\right) - \left(\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+,左}}\right)$$

$$= \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Ag^+,右}}{a_{Ag^+,左}}$$

$$= \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\frac{0.01\times 0.902}{0.5\times 0.526}$$

$$= -0.866\ \text{V}$$

3. 在298 K和标准压力下,用镀铂黑的铂电极电解$a_{H^+}=1.0$的水溶液,当所用电流密度为$j=5\times10^{-3}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$时,计算使电解能顺利进行的最小分解电压。已知$\eta_{O_2}=0.487\ \text{V}$,$\eta_{H_2}\approx 0$,忽略电阻引起的电位降,$H_2O(l)$的标准摩尔Gibbs生成自由能为$\Delta_r G^{\ominus}_m = -237.129\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

【解题过程】 电解反应为 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xlongequal{} H_2O$

所以 $E_{可逆} = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{237.129\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\times 96\ 500\ \text{C/mol}} = 1.228\ 6\ \text{V}$

$$E_{分解} = E_{可逆} + IR + \Delta E_{不可逆}$$

$$= E_{可逆} + \eta_{阳} + \eta_{阴}$$

$$= 1.228\ 6\ \text{V} + 0.487\ \text{V} + 0\ \text{V}$$

$$= 1.715\ 6\ \text{V}$$

则最小分解电压为1.7156 V

4. 在298 K时,使下述电解池发生电解作用:

$Pt(s)\,|\,CdCl_2(1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}),NiSO_4(1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\,|\,Pt(s)$

问当外加电压逐渐增加时,两电极上首先分别发生什么反应?这时外加电压至少为若干?(设活度因子均为1,超电势可忽略。)

【思路探索】 根据阴极上还原电势越正越易还原,阳极上越负越易氧化推得阴阳极首先发生的反应,从而得到$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴}$。

【解题过程】 因为$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ \text{V}$,$\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni} = -0.25\ \text{V}$,因活度系数均为1,不考虑电势,则在阴极上

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ \text{V}$$

$$\varphi_{Ni^{2+}|Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni} = -0.25\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = -\frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \left(\frac{8.314\times 298}{96\ 500}\times \ln 10^{-7}\right)V = -0.404$$

所以在阴极上 Ni^{2+} 首先还原析出 Ni(s)。

因为 $\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.34$，$\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-} = 0.401$ V，则在阳极上

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} = \left(1.34 - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\times \ln 2\right)V = 1.34$$

$$\varphi_{O_2|OH^-} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} = \left(0.401 - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\times \ln 10^{-7}\right) = 0.814\ 8$$

所以在阳极上 OH^- 首先氧化析出 $O_2(g)$

因此 $E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = \varphi_{O_2|OH^-} - \varphi_{Ni^{2+}|Ni} = (0.814\ 8 + 0.25)V = 1.064\ 8$ V

5. 298 K 时，用 Pb(s) 电极来电解 H_2SO_4 溶液，已知其浓度为 0.10 mol·kg^{-1}，$\gamma_{\pm} = 0.265$，若在电解过程中，把 Pb 阴级与另一甘汞电极相连组成原电池，测得其电动势 $E = 1.068\ 5$ V。试求 $H_2(g)$ 在 Pb 阴级上的超电势（只考虑 H_2SO_4 的一级电离）。已知所用甘汞电极的电极电势 $\varphi_{甘汞} = 0.280\ 6$ V。

【思路探索】 若考虑超电势的存在，则电池的电动势的值与分解电压的值相等，且 $E_{分解} = \varphi_{阳,实} - \varphi_{阴,实}$，由题意可知 $\varphi_{阳,可逆} = \varphi_{H^+|H_2}$，$\varphi_{阴,析出} = \varphi_{H_2}$。

【解题过程】 由题知 $\varphi_{阳,实} = \varphi_{甘汞}$，$\varphi_{阴,实} = \varphi_{H^+|H_2} - \eta = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta$，则

$$E = \varphi_{阳,实} - \varphi_{阴,实} = \varphi_{甘汞} - \varphi_{H^+|H_2} + \eta = \varphi_{甘汞} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} + \eta$$

所以

$$\eta = E - \varphi_{甘汞} + \varphi_{H^+|H_2} = E - \varphi_{甘汞} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

$$= 1.068\ 5\ V - 0.280\ 6\ V + \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\times \ln(0.265\times 0.10)V$$

$$= 0.694\ 7\ V$$

6. 在锌电极上析出氢气的 Tafel 公式为

$$\eta/V = 0.72 + 0.116\ \lg[j/(A\cdot cm^{-2})]$$

在 298 K 时，用 Zn(s) 作阴极，惰性物质作阳极，电解浓度为 0.1 mol·kg^{-1} 的 $ZnSO_4$ 溶液，设溶液 pH 为 7.0。若要使 $H_2(g)$ 不和锌同时析出，应控制什么条件？

【思路探索】 将 Tafel 公式代入阳极析出公式 $\varphi_{阴} = \varphi_{阴,可逆} - \eta_{阴,析出}$，从中求出 $\varphi_{H^+|H_2}$，其值必须小于 $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，从而推出 j 的范围（即控制条件）。

【解题过程】 由题知，要想使 H_2 不与 Zn 同时析出，则只能控制电流密度。

$$\varphi_{H^+|H^2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H^2} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= -\frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln 10^{-7}\ V - (0.72 + 0.116\ \lg j)V$$

$$= -0.607\ V - (0.72 + 0.116\ \lg j)V$$

$$= -1.134\ V - 0.116\ \lg j V$$

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} + \frac{RT}{zF}\ln a_{Zn^{2+}}$$

$$=-0.762\,8\ \text{V}+\frac{8.314\times298}{2\times96\,500}\ln0.1\ \text{V}$$

$$=-0.792\,4\ \text{V}$$

要想使 H_2 不与 Zn 同时析出，则 $\varphi_{H^+|H^2}<\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，即

$$-1.134\ \text{V}-0.116\ \lg j\text{V}<-0.792\,4\ \text{V}$$

得

$$j>1.135\times10^{-3}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$$

所以控制电流密度在 $1.135\times10^{-3}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上时 $H_2(g)$ 不和锌同时析出。

7. 在 298 K 和标准压力下，当电流密度 $j=0.1\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，$H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 在 Ag(s) 电极上的超电势分别为 0.87 V 和 0.98 V。今用 Ag(s) 电极电解浓度为 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaOH 溶液，问这时在两个银电极上首先发生什么反应？此时外加电压为多少？(设活度因子为 1。)

【思路探索】 通过比较阴阳极可能发生电极反应的电势来判断两个电极首先发生的反应，进而求得分解电压。

【解题过程】 (1) 阳极发生氧化反应，其反应式为

①$2OH^-(a_{OH^-})\longrightarrow H_2O(l)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)+2e^-$

$$\varphi_{O_2|OH^-}=\varphi^\ominus_{O_2|OH^-}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{(a_{OH^-})^2}+\eta_{O_2}$$

$$=0.401\ \text{V}+\frac{8.314\times298}{96\,500\times2}\ln\frac{1}{(0.01)^2}\text{V}+0.98\ \text{V}$$

$$=0.401\ \text{V}+0.118\ \text{V}+0.98\ \text{V}$$

$$=1.499\ \text{V}$$

②$2Ag(s)+2OH^-(a_{OH^-})\longrightarrow Ag_2O(s)+H_2O(l)+2e^-$

$$\varphi_{Ag_2O|Ag}=\varphi^\ominus_{Ag_2O|Ag}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{(a_{OH^-})^2}$$

$$=0.344\ \text{V}+\frac{8.314\times298}{96\,500\times2}\ln\frac{1}{(0.01)^2}\ \text{V}$$

$$=0.344\ \text{V}+0.118\ \text{V}$$

$$=0.462\ \text{V}$$

$\varphi_{O_2|OH^-}>\varphi_{Ag_2O|Ag}$

阳极首先发生 Ag 氧化成 Ag_2O 的反应

(2) 阴极发生还原反应，其反应式为

①$H^+(a_{H^+})+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$

$$\varphi_{H^+|H^2}=\varphi^\ominus_{H^+|H^2}+\frac{RT}{zF}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}$$

$$=\varphi^\ominus_{H^+|H^2}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{K_W}{a_{OH^-}}-\eta_{H_2}$$

$$=\frac{8.314\times298}{26\,500}\ln10^{-12}\ \text{V}-0.87\ \text{V}$$

$$=-1.579\ \text{V}$$

②$Na^+(a_{Na^+})+e^-\longrightarrow Na(s)$

$$\varphi_{Na^+|Na}=\varphi^{\ominus}_{Na^+|Na}+\frac{RT}{zF}\ln a_{Na^+}$$
$$=-2.713\text{ V}+\frac{8.314\times298}{96\ 500}\ln0.01\text{ V}$$
$$=-2.713\text{ V}-0.118\text{ V}$$
$$=-2.831\text{ V}$$

$\varphi_{Na^+|Na}<\varphi_{H^+|H_2}$，所以阴极上 H^+ 首先还原为 H_2

故外加电压为：$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=0.462\text{ V}-(-1.579\text{ V})=2.041\text{ V}$

8. 在 298 K 和标准压力下，若要在某一金属上镀 Pb-Sn 合金，试计算镀液中两种离子的活度比至少应为多少？忽略超电势的影响，已知 $\varphi^{\ominus}(Pb^{2+}\mid Pb)=-0.13\text{ V}$，$\varphi^{\ominus}(Sn^{2+}\mid Sn)=-0.14\text{ V}$。

【解题过程】 忽略超电势的影响。由题可知，Pb 与 Sn 的析出电势为

$$\varphi_{Pb^{2+}|Pb}=\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Pb^{2+}}}$$
$$\varphi_{Sn^{2+}|Sn}=\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Sn^{2+}}}$$

二者电势相等，$\varphi_{Pb^{2+}|Pb}=\varphi_{Sn^{2+}|Sn}$，即 $\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Pb^{2+}}}=\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Sn^{2+}}}$

代入数据可得，$-0.13\text{ V}-\frac{8.314\times298}{96\ 500\times2}\ln\frac{1}{a_{Pb^{2+}}}\text{ V}=-0.14\text{ V}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Sn^{2+}}}\text{ V}$

$$0.01\text{ V}=0.012\ 8\left(\ln\frac{1}{a_{Pb^{2+}}}-\ln\frac{1}{a_{Sn^{2+}}}\right)\text{V}$$

得
$$\ln\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}}=0.779$$
$$a_{Sn^{2+}}/a_{Pb^{2+}}=2.179$$

9. 在 298 K 和标准压力时，某混合溶液中，$CuSO_4$ 浓度为 0.50 mol·kg^{-1}，H_2SO_4 浓度为 0.01 mol·kg^{-1}，用铂电极进行电解，首先 Cu(s) 沉积到 Pt 电极上。若 H_2(g) 在 Cu(s) 上的超电势为 0.23 V，问当外加电压增加到有 H_2(g) 在电极上析出时，溶液中所余 Cu^{2+} 的浓度为多少？（设活度因子均为 1，H_2SO_4 作一级电离处理。）

【思路探索】 根据析出 Cu 和逸出 H_2 的析出电势相等求解。

【解题过程】 电解时的阴极反应为

$$Cu^{2+}(a_1)+2e^-\longrightarrow Cu(s)$$
$$H^+(a_2)+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$$

阳极发生的反应：

$$2OH^-(a_3)\longrightarrow H_2O(l)+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})+2e^-$$

溶液中 H^+ 的总质量摩尔浓度为

$$a_2=0.50\times2/2\text{ mol}+0.01\text{ mol}=0.51\text{ mol}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_2}-\eta_{H_2}=\frac{8.314\times298}{96\ 500}\ln0.51\text{ V}-0.23\text{ V}=-0.247\ 3\text{ V}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{zF}\ln a_{Cu^{2+}}=0.337\text{ V}+\frac{8.314\times 298}{2\times 96\,500}\ln a_{Cu^{2+}}\text{ V}$$

当 $H_2(g)$ 在电极上开始析出时，$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi_{Cu^{2+}|Cu}$，则

$$0.337\text{ V}+\frac{8.314\times 298}{2\times 96\,500}\ln a_{Cu^{2+}}\text{ V}=-0.247\,3\text{ V}$$

则 $$\ln a_{Cu^{2+}}=-45.516$$

得 $$a_{Cu^{2+}}=m_{Cu^{2+}}=1.708\times 10^{-20}\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

10. 在 298 K 和标准压力下，以 Pt 为阴极，C(石墨) 为阳极，电解含 $CdCl_2$(0.01 mol·kg^{-1}) 和 $CuCl_2$(0.02 mol·kg^{-1}) 的水溶液。若电解过程中超电势可忽略不计，试问：(设活度因子均为 1)

(1) 何种金属先在阴极析出？

(2) 第二种金属析出时，至少须加多少电压？

(3) 当第二种金属析出时，计算第一种金属在溶液中的浓度。

(4) 事实上 $O_2(g)$ 在石墨上是有超电势的。若设超电势为 0.85 V，则阳极上首先应发生什么反应？

【思路探索】 根据析出电势的大小判断首先析出的物质；由分解电压求得外加电压；两种物质析出时，其析出电势应相等。

【解题过程】 (1) 阴极上发生的反应为

$$Cd^{2+}+2e^-\longrightarrow Cd(s)$$

$$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu(s)$$

$$H^++e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}=-0.402\text{ V}-\frac{8.314\times 298}{96\,500\times 2}\ln\frac{1}{0.01}\text{ V}=-0.461\text{ V}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}=0.337\text{ V}-\frac{8.314\times 298}{2\times 96\,500}\ln\frac{1}{0.02}\text{ V}=0.287\text{ V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}-\eta_{H_2}=0-\frac{8.314\times 298}{96\,500}\ln\frac{1}{10^{-7}}\text{ V}-0=-0.414\text{ V}$$

(2) 阳极发生的反应为

$$H_2O(l)\longrightarrow\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})+2H^+(a_{H^+})+2e^-$$

$$Cl^-(a_{Cl^-})\longrightarrow\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})+e^-$$

则 $$\varphi_{O_2|H_2O}=\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{H^+}}=1.229\text{ V}-\frac{8.314\times 298}{96\,500}\ln\frac{1}{10^{-7}}\text{ V}=0.815\,2\text{ V}$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\frac{RT}{zF}\ln a_{Cl^-}=1.36\text{ V}-\frac{RT}{F}\ln 0.06\text{ V}=1.432\,2\text{ V}$$

可见 $\varphi_{Cl_2|Cl^-}>\varphi_{O_2|H_2O}$，阳极反应为 $2H_2O\longrightarrow 4H^++O_2(g)+4e^-$，产生的 H^+ 为 Cu^{2+} 的 2 倍。

则 $$a_{H^+}=2a_{Cu^{2+}}=0.04\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\varphi_{O_2|H_2O}=\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O|H^+}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=1.229\text{ V}+\frac{8.314\times 298}{96\,500}\ln 0.04\text{ V}=1.146\,4\text{ V}$$

先生成 O_2，$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.146\ 4\ \text{V} - (-0.461\ \text{V}) = 1.607\ 4\ \text{V}$

(3) 当 Cd(s) 开始析出时，$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}$

可得 $$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = 0.337\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}} = -0.461\ \text{V}$$

可得 $$a_{Cu^{2+}} = m_{Cu^{2+}} = 1.01 \times 10^{-27}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(4)O_2 存在超电势，则

$$\varphi_{O_2|H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O} - \frac{RT}{zF}\ln a_{H^+} + \eta_{O_2}$$

$$= 1.229\ \text{V} - \frac{8.314 \times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{10^{-7}}\text{V} + 0.85\ \text{V}$$

$$= 1.665\ \text{V}$$

可见 $\varphi_{O_2|H_2O|H^-} > \varphi_{Cl_2|Cl^-}$，所以阳极上首先有 Cl_2(g) 析出。

11. 在 298 K 和标准压力下，用铁 Fe(s) 为阴极，C(石墨) 为阳极，电解 6.0 mol·kg^{-1} 的 NaCl 水溶液。若 H_2(g) 在铁阴极上的超电势为 0.20 V，O_2(g) 在石墨阳极上的超电势为 0.60 V，Cl_2(g) 的电势可忽略不计。试说明两极上首先发生的反应及计算至少需加多少外加电压，电解才能进行。(设活度因子均为 1。)

【思路探索】 根据同一电极上析出电势的大小比较来判断首先发生的反应，进而求得外加电压(即分解电压)。

【解题过程】 由题可知在阴极上

$$\varphi_{Na^+|Na} = \varphi^{\ominus}_{Na^+|Na} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Na^+}} = -2.714\ \text{V} - \frac{8.314 \times 298}{96\ 500} \times \ln\frac{1}{5.0}\text{V} = -2.668\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^{2+}|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2} = \frac{RT}{zF}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{8.314 \times 298}{96\ 500}\ln 10^{-7}\ \text{V} - 0.20\ \text{V}$$

$$= -0.613\ 8\ \text{V}$$

可见 $\varphi_{Na^+|Na} < \varphi_{H^2|H_2}$，阴极反应为 $H^+(a_2) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$

则阴极上析出的是 H_2(g)

阳极上

$$\varphi_{O_2|OH^-} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-} - \frac{RT}{zF}\ln a^2_{OH^-} + \eta_{O_2}$$

$$= 0.401\ \text{V} - \frac{RT}{zF}\ln(10^{-7})^2\text{V} + 0.6\ \text{V}$$

$$= 1.414\ 8\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{zF}\ln a_{Cl^-} = 1.36\ \text{V} - \frac{RT}{zF}\ln 6\ \text{V} = 1.314\ \text{V}$$

可见 $\varphi_{Cl_2|Cl^-} < \varphi_{O_2|OH^-}$，阳极反应为 $Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus}) + e^-$

则在阳极上析出的是 Cl_2(g)

最小的外加分解电压为：

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.314\ \text{V} - (-0.613\ 8\ \text{V}) = 1.927\ 8\ \text{V}$$

12. 在 298 K 和标准压力时，电解一含 Zn^{2+} 溶液，希望当 Zn^{2+} 质量摩尔浓度降至 $1\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$，仍不会有 $H_2(g)$ 析出，试问溶液的 pH 应控制在多少为好？已知 $H_2(g)$ 在 Zn(s) 上的超电势为 0.72V，并设此值与浓度无关。

【思路探索】 阴极上，还原极电势越大，越易发生反应，因此 $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}\geqslant\varphi_{H^+|H_2}$，根据此关系式来求解。

【解题过程】 $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$

$$=-0.763\ V-\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\ln\frac{1}{1\times10^{-4}}\ V$$

$$=-0.881\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{H^+}}-\eta_{H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}$$

$$=(-0.059\ 16\times pH-0.72)\ V$$

若要使此时没有 $H_2(g)$ 析出，则应有 $\varphi_{H^+|H_2}<\varphi_{Zn^{2+},Zn}$

$$(-0.059\ 16/pH-0.72)V<-0.881\ V$$

$$pH>2.72$$

13. 在 298 K 和标准压力时，用电解沉积法分离 Cd^{2+}，Zn^{2+} 混合溶液。已知 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度均为 $0.10\ mol\cdot kg^{-1}$（设活度因子均为 1），$H_2(g)$ 在 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 超电势分别为 0.48 V 和 0.70 V，设电解液的 pH 保持为 7.0。试问：

(1) 阴极上首先析出何种金属？

(2) 第二种金属析出时第一种析出的离子的残留浓度为多少？

(3) $H_2(g)$ 是否有可能析出而影响分离效果？

【思路探索】 根据“在阴极上，还原极电势越大者，氧化态越先还原”的原则来判断阴极上首先发生的反应。

【解题过程】 (1) 阴极上 Cd^{2+}，Zn^{2+} 的析出电势分别为

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}=-0.403\ V-\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{1}{0.1}V=-0.4326\ V$$

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}=-0.763\ V-\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{1}{0.1}V=-0.792\ 6\ V$$

可见 $\varphi_{Cd^{2+}|Cd}>\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，则阴极上首先析出电极电势较大的金属 Cd(s)。

(2)Zn(s) 析出时，$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi_{Cd^{2+}|Cd}$

由(1) 得 $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=-0.792\ 6\ V$，又

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}=-0.403\ V-\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

则 $$a_{Cd^{2+}}=6.6\times10^{-14}$$

残留 Cd^{2+} 的浓度为

$$m_{Cd^{2+}}=a_{Cd^{2+}}=6.6\times10^{-14}\ mol\cdot kg^{-1}$$

(3) 在金属 Cd(s) 上

$$\varphi_{H^+|H_2,1}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}+\frac{RT}{zF}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}=-0.414\ V-0.48\ V=-0.89\ V$$

在金属 Zn(s) 上

$$\varphi_{H^+|H_2,1} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} + \frac{RT}{zF}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2} = -0.414\ V - 0.7\ V = -1.11\ V$$

可见 $\varphi_{H^+|H_2,1} < \varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，$\varphi_{H^+|H_2,1} < \varphi_{Cd^{2+}|Cd}$，

且 $\varphi_{H^+|H_2,2} < \varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，$\varphi_{H^+|H_2,2} < \varphi_{Cd^{2+}|Cd}$，所以 $H_2(g)$ 不会析出。

14. 在 298 K 和标准压力时，电解含有 Ag^+ ($a_{Ag^+} = 0.05$)，Fe^{2+} ($a_{Fe^{2+}} = 0.01$)，Cd^{2+} ($a_{Cd^{2+}} = 0.001$)，Ni^{2+} ($a_{Ni^{2+}} = 0.1$) 和 H^+ ($a_{H^+} = 0.001$) 的混合溶液，并设 a_{H^+} 不随电解的进行而变化，又已知 $H_2(g)$ 在 Ag(s)，Ni(s)，Fe(s) 和 Cd(s) 上的超电势分别为 0.20 V，0.24 V，0.18 V 和 0.30 V。当外加电压从零开始逐渐增加时，试用计算说明在阴极上析出物质的顺序。

【思路探索】 根据析出电势的大小比较判断在阴极析出物质的顺序。

【解题过程】 各电极电势为

$$\varphi_{Ag^+|Ag} = \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}} = 0.799\ V - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{0.05}V = 0.722\ 5\ V$$

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Fe^{2+}}} = -0.440\ V - \frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\ln\frac{1}{0.01}V = -0.499\ 3\ V$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}} = -0.402\ V - \frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\ln\frac{1}{0.001}V = -0.4917\ V$$

$$\varphi_{Ni^{2+}|Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Ni^{2+}}} = -0.250\ V - \frac{8.314\times 298}{2\times 96\ 500}\ln\frac{1}{0.1}V = -0.279\ 6\ V$$

H_2 在不同金属上的电极电势为：

$$\begin{aligned}\varphi_{H^+|H_2(Ag)} &= \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2(Ag)}\\ &= 0 - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{0.001}V - 0.20V\\ &= -0.377\ 5\ V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{H^+|H_2(Ni)} &= \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2(Ni)}\\ &= 0 - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{0.001}V - 0.24\ V\\ &= -0.417\ 5\ V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{H^+|H_2(Fe)} &= \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2(Fe)}\\ &= 0 - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{0.001}V - 0.18\ V\\ &= -0.357\ 5\ V\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{H^+|H_2(Cd)} &= \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2(Cd)}\\ &= 0 - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{0.001}\ V - 0.30\ V\\ &= -0.477\ 5\ V\end{aligned}$$

由此可见析出顺序为 Ag 析出 → Ni 析出 → Ni 上同时逸出 H_2 → Cd 析出同时逸出 H_2 → Fe 析出同时逸出 H_2。

15. 在 298 K 时，溶液中含 Ag^+ 和 CN^- 的原始质量摩尔浓度分别为 Ag^+ ($m_{Ag^+} = 0.10\ mol \cdot kg^{-1}$)，$CN^-$ ($m_{CN^-} = 0.25\ mol \cdot kg^{-1}$)，当形成配离子$[Ag(CN)_2]^-$ 后，其解离常数 $K_a^\ominus = 3.8 \times 10^{-19}$。试计算在该溶液中 Ag^+ 的剩余质量摩尔浓度和 Ag(s) 的析出电势(设活度因子均为 1)。

【解题过程】 设 Ag^+ 的剩余活度为 x，

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

开始：　0.1　　0　　0.05

平衡：　$0.1-x$　　x　　$0.05+2x$

则
$$K_a^\ominus = \frac{a_{Ag^+} a_{CN^-}^2}{a_{[Ag(CN)_2]^-}} = \frac{x \cdot (0.05+2x)^2}{0.1-x} = 3.8 \times 10^{-19}$$

解离平衡常数很小可忽略，则上式可简化为$\dfrac{x \cdot (0.05)^2}{0.1} = 3.8 \times 10^{-19}$

解得
$$x \approx 1.52 \times 10^{-17}\ mol \cdot kg^{-1}$$
$$a_{Ag^+} = m_{Ag^+} = 1.52 \times 10^{-17}\ mol \cdot kg^{-1}$$

$$\varphi_{Ag^+|Ag} = \varphi^\ominus_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}}$$
$$= 0.799\ V - \frac{8.314 \times 298}{96\ 500}\ln\frac{1}{1.52 \times 10^{-17}}V$$
$$= -0.195\ V$$

16. 欲从镀银废液中回收金属银，废液中 $AgNO_3$ 的质量摩尔浓度为 $1\times10^{-6}\ mol \cdot kg^{-1}$，还含有少量的 Cu^{2+}。今以银为阴极、石墨为阳极用电解法回收银，要求银的回收率达 99%。试问阴极电势应控制在什么范围之内?Cu^{2+} 离子的质量摩尔浓度应低于多少才不致使 Cu(s) 和 Ag(s) 同时析出(设所有的活度因子均为 1)?

【解题过程】 由题意可知，溶液中银的浓度为：

$$m_{Ag^+} = 1 \times 10^{-6} \times (1-99\%) = 1 \times 10^{-8}\ mol \cdot kg^{-1}$$

银的剩余活度为 $a_{Ag^+} = 1 \times 10^{-8}$

则 $\varphi_{Ag^+|Ag} = \varphi^\ominus_{Ag^+|Ag} - \dfrac{RT}{F}\ln\dfrac{1}{a_{Ag^+}} = 0.799\ V - \dfrac{8.314 \times 298}{96\ 500} \times \ln\dfrac{1}{1 \times 10^{-8}}\ V$

$= 0.326\ V$

又 $\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi^\ominus_{Cu^{2+}|Cu} - \dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{1}{a_{Cu^{2+}}} = 0.337\ V - \dfrac{8.314 \times 298}{2 \times 96\ 500}\ln\dfrac{1}{a_{Cu^{2+}}}V$

当 $\varphi_{Cu^{2+}|Cu} < \varphi_{Ag^+|Ag}$ 时，$0.337\ V - \dfrac{8.314 \times 298}{2 \times 96\ 500}\ln\dfrac{1}{a_{Cu^{2+}}}V < 0.326\ V$

解得
$$a_{Cu^{2+}} < 0.424$$

即 Cu^{2+} 离子的质量摩尔浓度应：$m_{Cu^{2+}} < 0.441\ 3\ mol \cdot kg^{-1}$

17. 工业上目前电解食盐水制造 NaOH 的反应为

①$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{电解} 2NaOH + H_2(g) + Cl_2(g)$

有人提出改进方案，改造电解池的结构，使电解食盐水的总反应为

②$2NaCl + H_2O + \frac{1}{2}O_2(空气) \xrightarrow{电解} 2NaOH + Cl_2(g)$

(1) 从两种电池总反应分别写出阴极和阳极反应。

(2) 计算在 298 K 时，两种反应的理论分解电压各为多少?设活度均为 1，溶液 pH = 14，空气中 O_2 的摩尔分数为 0.21。

(3) 计算改进方案在理论上可节约多少电能(用百分数表示)?

【解题过程】 (1) 对于反应式 ① 其

阴极反应为 $2H_2O(l)+2e^- \longrightarrow H_2(g)+2OH^-(a_{OH^-})$

阳极反应为 $2Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow Cl_2(g)+2e^-$

对于反应式 ② 其

阴极反应为 $\frac{1}{2}O_2(g,\text{空气})+H_2O+2e^- \longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})$

阳极反应为 $2Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow Cl_2(g)+2e^-$

(2) 对于电解池 ①

$\varphi_{阳} = \varphi_{Cl_2|Cl^-} \approx \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ V$

$$\varphi_{阴} = \varphi_{OH^-|H_2} = \varphi^{\ominus}_{OH^-|H_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}$$

$$= -0.828\ V - \frac{8.314\times298}{96\ 500}\times\ln 1.0\ V$$

$$= -0.828\ V$$

则 $E_{分解,①} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.36\ V - (-0.828\ V) = 2.19\ V$

对于电解池 ②

$\varphi_{阳} = \varphi_{Cl_2|Cl^-} \approx \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ V$

$$\varphi_{阴}\ \varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{OH^-}}{a^{1/2}_{O_2}}$$

$$= -0.401\ V - \frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{1}{\sqrt{0.21}}V$$

$$= 0.39\ V$$

则 $E_{分解,②} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.36\ V - 0.39\ V = 0.97\ V$

(3) 由(1) 与(2) 所得结果可知，理论上节约的电能百分数为

$$\frac{E_{分解(1)} - E_{分解(2)}}{E_{分解(1)}} = \frac{2.188\ V - 0.969\ V}{2.188\ V}\times100\% = 55.7\%$$

18. 某一溶液中含 KCl，KBr 和 KI 的质量摩尔浓度均为 $0.10\ mol\cdot kg^{-1}$。今将该溶液放入带有 Pt 电极的素烧瓷杯内，再将杯放在一带有 Zn(s) 电极和大量 $0.10\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 $ZnCl_2$ 溶液的较大器皿中，若略去液接电势和极化影响，试求 298 K 时下列各情况所需施加的外加电压最少为多少?设活度因子均为 1。

(1) 析出 99% 的碘。

(2) 析出 Br_2，至 Br^- 的质量摩尔浓度为 $1\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$。

(3) 析出 Cl_2，至 Cl^- 的质量摩尔浓度为 $1\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$。

【思路探索】 根据"在阳极上，还原极电势越大者，其氧化态越先还原"原则来判断先析出的物质，进而求解外加电压(分解电压)。

【解题过程】 阴极反应为：

$$H^+(a_{H^+})+e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}=\frac{RT}{zF}\ln a_{H^+}=\frac{8.314\times298}{96\ 500}\ln 10^{-7}\ \text{V}=-0.414\ \text{V}$$

(1) 阳极上有 99% 的碘析出时，I^- 的剩余质量摩尔浓度为

$$m_{I^-}=0.1\times(1-99\%)=1\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

则 $a_{I^-}=1\times10^{-3}$

I^- 的电极电势为

$$\varphi_{I_2|I^-}=\varphi^{\ominus}_{I_2|I^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{I^-}=0.535\ \text{V}-\frac{8.314\times298}{96\ 500}\ln(1\times10^{-3})\text{V}=0.712\ 4\ \text{V}$$

所需施加的外加电压为

$$\varphi_{I_2|I^-}=\varphi^{\ominus}_{I_2|I^-}-\varphi_{H^+|H_2}=0.721\ 4\ \text{V}-(-0.141\ \text{V})=1.1204\ \text{V}$$

(2)Br^- 的电极电势为

$$\varphi_{Br_2|Br^-}=\varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}=-1.065\ \text{V}-\frac{8.314\times298}{96\ 500}\times\ln(1\times10^{-4})=1.301\ 5\ \text{V}$$

所需施加的外加电压为

$$E\text{分解}=\varphi_{Br_2|Br^-}-\varphi_{H^+|H_2}=1.301\ 5\ \text{V}-(-0.141\ \text{V})=-1.715\ 5\ \text{V}$$

(3)Cl^- 的电极电势为

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=1.360\ \text{V}-\frac{8.314\times298}{96\ 500}\times\ln(1\times10^{-4})\text{V}$$

$$=-1.596\ 5\ \text{V}$$

所需施加的外加电压为

$$E\text{分解}=\varphi_{Cl_2|Cl^-}-\varphi_{H^+|H_2}=1.596\ 5\ \text{V}-(-0.141\ \text{V})=2.010\ \text{V}$$

19. 氯碱工业用铁网为阴极，石墨棒为阳极，电解含 NaCl 的质量分数为 $w_{NaCl}=0.25$ 的溶液来获得 $Cl_2(g)$ 和 NaOH 溶液。NaCl 溶液不断地加到阳极区，然后经过隔膜进入阴极区。若某电解槽内阻为 $8\times10^{-4}\ \Omega$，外加电压为 4.5 V，电流为 2 000 A。每小时从阴极区流出溶液为 27.46 kg，其中 $w_{NaOH}=0.10$，$w_{NaCl}=0.13$。已知下述电池的电动势为 2.3 V：

$Pt(s)\,|\,H_2(p^{\ominus})\,|\,NaOH(w=0.10),NaCl(w=0.13)\,\|\,NaCl(w=0.25)\,|\,Cl_2(p^{\ominus})\,|\,Pt(s)$

试求：

(1) 该生产过程的电流效率.

(2) 该生产过程的能量效率(即生产一定量产品时，理论上所需的电能与实际消耗的电能之比).

(3) 该电解池中用于克服内阻及用于克服极化的电位降各为多少？

【思路探索】 根据公式 $E(\text{外加})=E(\text{理论})+IR+\eta$ 及能量效率 $=\frac{U_{\text{理论}}}{U_{\text{实际}}}\eta=\frac{E(\text{理论})t}{E(\text{外加})t}\eta=\frac{E(\text{理论})}{E(\text{外加})}\eta$ 代入数据求解。

【解题过程】 (1) 阴极反应为 $H_2O+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+OH^-$，阴极区每小时产生的 NaOH 的物质的量为

$$n(\text{NaOH})=\frac{W(\text{NaOH})w(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}=\frac{274\ 50\ \text{g}\times0.10}{40\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=68.65\ \text{mol}$$

则$I(理论)=\dfrac{n(NaOH)zF}{t}=\dfrac{68.65\ mol\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}{3\ 600\ s}=1\ 840.2\ A$

可见该生产过程的电流效率

$$\eta=\frac{I理论}{I实际}\times 100\%=\frac{1840\ A}{2000\ A}\times 100\%=92\%$$

(2) 能量效率$=\dfrac{U_{理论}}{U_{实际}}\eta=\dfrac{E(理论)t}{E(外加)t}\eta=\dfrac{E(理论)}{E(外加)}\eta=\dfrac{2.3\ V}{4.5\ V}\times 92\%=47\%$

(3) 克服内阻的电压降为

$$E=I_{实}\cdot R=2\ 000\ A\times 8\times 10^{-4}\ \Omega=1.6\ V$$

则克服极化的电压降为

$$\eta=E(外加)-E(理论)-E=4.5\ V-2.3\ V-1.6\ V=0.6\ V$$

20. 以Ni(a)为电极，KOH水溶液为电解质的可逆氢、氧燃料电池，在298 K和标准压力下稳定地连续工作，试回答下述问题：

(1) 写出该电池的表示式、电极反应和电池反应.

(2) 求一个100 W($1\ W=3.6\ kJ\cdot h^{-1}$)的电池，每分钟需要供给298 K，100 kPa压力的$H_2(g)$的体积。已知该电池反应每消耗1 mol $H_2(g)$时的$\Delta_r G_m^{\ominus}=-237.1\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(3) 该电池的电动势为多少?

【思路探索】 根据理想气体的状态方程$pV=nRT$及$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zE^{\ominus}F$进行变形代入数据求解。

【解题过程】 (1) 该电池的表示式为

$$Ni(s)\mid H_2(p^{\ominus})\mid KOH(aq)\mid O_2(p^{\ominus})\mid Ni(s)$$

负极反应 $H_2(p^{\ominus})+2OH^-(aq)\longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极反应 $\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow 2OH^-(aq)$

电池反应为 $H_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})\longrightarrow H_2O(l)$

(2) 每分钟产生的H_2的物质的量为

$$n_{H_2}=\frac{p}{W_{max}}=\frac{100\times 3.6\ kJ\times 60}{237.1\ kJ\cdot mol^{-}1}=0.025\ 3\ mol$$

则所求H_2的体积为

$$V_{H_2}=\frac{n_{H_2}\cdot R\cdot T}{p^{\ominus}}=\frac{0.025\ 3\ mol\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K}{100\ kPa}$$

$$=6.27\times 10^{-4}\ m^3$$

(3) 已知该电池反应每消耗1 mol $H_2(g)$时的$\Delta_r G_m^{\ominus}=-237.1\ kJ\cdot mol^{-1}$，则其电动势为

$$E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF}=\frac{237.1\ kJ\cdot mol^{-1}}{2\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}=1.228\ V$$

21. 金属的电化腐蚀是金属作原电池的阳极而被氧化，在不同的pH条件下，原电池中的还原作用可能有下列几种：

酸性条件： $2H_3O^++2e^-=\!=\!=2H_2O(l)+H_2(p^{\ominus})$

$O_2(p^{\ominus})=4H^++4e^-=\!=\!=2H_2O(l)$

碱性条件：　　　$O_2(p^\ominus) + 2H_2O(l) + 4e^- =\!=\!= 4OH^-$

所谓金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子的活度至少为 10^{-4}。现有如下 6 种金属：Au,Ag,Cu,Fe,Pb 和 Al,试问哪些金属在下列 pH 条件下会被腐蚀：

(1) 强酸性溶液 pH = 1;(2) 强碱性溶液 pH = 14;

(3) 微酸性溶液 pH = 6;(4) 微碱性溶液 pH = 8。

所需的标准电极电势值自己查阅,设所有的活度因子均为 1。

【解题过程】 金属阳极的反应通式为 $M(s) \longrightarrow M^{z+}(a_{M^{z+}}) + ze^-$

由题知,金属的电极反应式为

$$\varphi_{M^{z+}|M} = \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{M^{z+}}} = \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} + \frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}}$$

$$= \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} + \frac{8.314\times 298}{z\times 96\ 500}\ln 10^{-6}\ \mathrm{V}$$

$$= \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{z}$$

则 Au,Ag,Cu,Fe,Pb 和 Al 的电极电势分别为

$$\varphi_{Au^{3+}|Au} = 1.40\ \mathrm{V} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{3} = 1.28\ \mathrm{V}$$

$$\varphi_{Ag^{+}|Ag} = 0.80\ \mathrm{V} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{1} = 0.45\ \mathrm{V}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = -0.34\ \mathrm{V} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{2} = 0.16\ \mathrm{V}$$

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe} = -0.44\ \mathrm{V} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{2} = -0.62\ \mathrm{V}$$

$$\varphi_{Pb^{2+}|Pb} = -0.13\ \mathrm{V} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{2} = -0.31\ \mathrm{V}$$

$$\varphi_{Al^{3+}|Al} = -1.66\ \mathrm{V} - \frac{0.355\ \mathrm{V}}{3} = 1.78\ \mathrm{V}$$

在酸性溶液中　　　$O_2(p^\ominus) + 4H^+ + 4e^- =\!=\!= 2H_2O(l)$

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^\ominus_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= 1.23\ \mathrm{V} - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\mathrm{pH}\ \mathrm{V}$$

$$= 1.23\ \mathrm{V} - 0.0591\ 6\ \mathrm{pH}\ \mathrm{V}$$

在碱性溶液中　　　$O_2(p^\ominus) + 2H_2O(l) + 4e^- =\!=\!= 4OH^-$

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}$$

$$= 0.401\ \mathrm{V} - \frac{RT}{F}(\ln K^\ominus_w - \ln a_{H^+})$$

$$= 0.401\ \mathrm{V} + \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\times 14\ \mathrm{V} - \frac{8.314\times 298}{96\ 500}\mathrm{pH}\ \mathrm{V}$$

$$= 1.23\ \mathrm{V} - 0.059\ 16\ \mathrm{pH}\ \mathrm{V}$$

$$E = \varphi_{O_2|H^+,H_2O} - \varphi_{M^{z+}|M}$$

(1)pH = 1 时，$\varphi_{O_2|H_2O} = 1.23\ V - 0.059\ 16 \times 1\ V = 1.17\ V$

可见除 Au 外，所有金属都可能被腐蚀。

(2) pH = 14 时，$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = 1.23\ V - 0.059\ 16 \times 14\ V = 0.402\ V$

可见除 Au,Ag 外，其他金属都可能被腐蚀。

(3) pH = 6 时，$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = 1.23\ V - 0.059\ 16 \times 6\ V = 0.88\ V$

可见除 Au 外，其他金属都可能被腐蚀。

(4) pH = 8 时，$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = 1.23\ V - 0.059\ 16 \times 8\ V = 0.76\ V$

可见除 Au 外，其他金属都可能被腐蚀。

22. 在 298 K 和标准压时，将反应 $CO(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(p^\ominus)$ 安排成燃料电池，计算该电池的热效率($\Delta_r G_m^\ominus / \Delta_r H_m^\ominus$)。已知该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = -257.11\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r H_m^\ominus = -283.0\ kJ \cdot mol^{-1}$。

若将反应放出的热量利用 Carnot 机做功，设高温热源为 1 000 K，低温热源为 300 K，计算所做的功，并计算该功占燃料电池所做功的分数。

【解题过程】 该电池的热效率为

$$\eta_{电池} = \frac{W_f}{Q} = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\Delta_r H_m^\ominus} = \frac{-257.11\ kJ \cdot mol^{-1}}{-283.0\ kJ \cdot mol^{-1}} \times 100\% = 90.85\%$$

Carnot 机的效率为

$$\eta_{热机} = \frac{W}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{1\ 000\ K - 300\ K}{1\ 000\ K} \times 100\% = 70\%$$

又知
$$\eta_{热机} = \frac{W}{Q_h} = \frac{W}{-\Delta_r H_m^\ominus}$$

则 $W = \eta_{热机} \cdot Q_h = 70\% \times (-283.0\ kJ \cdot mol^{-1}) = 198.1\ kJ \cdot mol^{-1}$

该功占燃料电池所作功的分数为：

$$w = \frac{W}{W_f} = \frac{198.1\ kJ \cdot mol^{-1}}{257.11\ kJ \cdot mol^{-1}} \times 100\% = 77.05\%$$

复习题参考答案

1. 什么叫分解电压?它在数值上与理论分解电压(即原电池的可逆电动势)有何不同?实际操作时用的分解电压要克服哪几种阻力?

答:分解电压是使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必需的最小外电压，从理论上讲，分解电压等于电池的可逆电动势，但实际上，分解电压大于可逆电压。分解电压应克服相应原电池的电动势，电极极化效应及体系电阻引起的电势降，表示为:$E_{分解} = E_{可逆} + \Delta E_{不可逆} + IR$。

2. 产生极化作用的原因主要有哪几种?原电池和电解池的极化现象有何不同?

答:产生极化作用的主要原因是电化学极化和浓差极化。电解时，电流密度愈大，超电势愈大。外加电压也要增大，所消耗的能量越多。原电池放电时，有电流在电极上通过，随着电流密度增大。由于极化作用。正极比可逆电势愈来愈小，负

极比可逆电势越来越大，原电池的电动势逐渐减小，它所能作的电功也因此逐渐减小。

3. 什么叫超电势？它是怎样产生的？如何降低超电势的数值？

答：超电势是指某一电流密度下的电势 $\varphi_{不可逆}$ 与 $\varphi_{可逆}$ 之间的差值，超电势产生的原因有，电化学极化和浓差极化，及电解过程中，在电极表面形成一层氧化膜或其它物质，从而对电流的通过产生阻力（电阻超电势），在外加电压不太大的情况下，通过对溶液剧烈搅动可以降低浓差极化，但由于电极表面扩散层的存在，不可能把浓差极化完全除去，除此之外，还可以加入去极化剂和减小体系的阴值 R 来降低超电势的值。

4. 析出电势与电极的平衡电势有何不同？由于超电势的的存在，使电解池阴、阳极的析出电势如何变化？使原电池正、负极的电极电势如何变化？超电势的存在有何不利和有利之处？

答：由于超电势的存在，使得 $\varphi_{阳,析出}=\varphi_{阳,可逆}+\eta_{阳}$　　$\varphi_{阴,析出}=\varphi_{阴,可逆}-\eta_{阴}$

一定电流密度下，每个电极的实际析出电势等于可逆电势加上或减去电极超电势。超电势使得电解池的阴阳两极随电流密度的增大，阳极更正，阴极更负。外加电压变大，消耗电动增多。而原电池的阳极随着电流密度的增加而变小阴极的电势增大，总体上原电池的电动势减小，所作的电动减小，从能量消耗上讲，无论原电池或是电解池，极化作用都是不利的，但超电势也可以利用，如极谱分析。就是利用浓差极化来分析的一种方法。

5. 什么叫氢超电势？氢超电势与哪些因素有关？如何计算氢超电势？氢超电势的存在对电解过程有何利弊？

答：氢超电势：由于电极极化，某一电流密度下氢的电势 $\varphi_{不可逆}$ 与 $\varphi_{可逆}$ 之间的差值。一般 H_2 在电极上析出的超电势很大。氢超电势与电极材料，溶液组成、电极表面状态及实验温度有关。

1905 年，Tafel 提出经验公式 $\eta=a+b\ln(j/[j])$

电解制 H_2、由于 H 超电势的存在，使得电解时需要更多消耗能量，电流效率降低。

有利的地方在于，某些生产过程，如湿法冶金、电解精炼，应用高超电势的金属作用极抑制产生氢气的副反应，也可以利用超电势，使得本来在 H^+ 之后阴极上还原的反应，也能顺利地在阴极进行。

6. 在电解时，阴、阳离子分别在阳、阴极上放电，其放电先后次序有何规律？欲使不同的金属离子用电解方法分离，需控制什么条件？

答：电解时，还原电势愈正，在阴极上，其氧化态愈先还原而析出，在阳极还原电势愈负者，还原态先氧化而析出，控制外加电压的大小，可使具有不同的析出电势的金属离子分步析出而得以分离。

7. 金属电化学腐蚀的机理是什么？为什么铁的耗氧腐蚀比析氢腐蚀要严重得多？为什么粗锌（杂质主要是 Cu，Fe 等）比纯锌在稀 H_2SO_4 溶液中反应得更快？

答：金属表面与介质（电解液等）接触时，形成原电池而发生电化学作用面引起的腐蚀叫电化学腐蚀，机理是进行原电池的电化学作用。吸氧腐蚀的 $\varphi^{\ominus}_{O_2|H^+|H_2O}=1.229\ \mathrm{V}$ 比析氢腐蚀的 $\varphi_{H^+|H_2}$ 大得多，即 $\varphi_{H^+|H_2}$ 与 $\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$ 的原电池电势相

比，$\varphi_{O_2|H^+}$ 与 $\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$ 组成的电池电动势小得多，所以有氧气存在时 Fe 的腐蚀更严重纯锌，在稀 H_2SO_4 中发生化学腐蚀，而含 Cu、Fe的粗锌除发生化学腐蚀外，还要发生电化学腐蚀。所以在稀 H_2SO_4 中粗锌腐蚀较快。

8. 在铁锅里放一点水，哪一个部位最先出现铁锈？为什么？为什么海轮要比江轮采取更有效的防腐措施？

答：水面附近的部位先出现铁锈，因为水面以下部分是析氢腐蚀，水面附近含有 O_2 与 H^+ 发生吸氧腐蚀，吸氧腐蚀比析氢腐蚀容易发生。

海水中含有电解质，容易发生电化学腐蚀，所以海轮比江轮采取更有效的防腐措施。

9. 比较镀锌铁与镀锡铁的防腐效果？一旦镀层有坏，两种镀层对铁的防腐效果有何不同？

答：在镀层完整时，两种保护层并无原则上的区别。但当镀层损坏或不完整时，镀锌铁的防腐效果好于镀锡铁，一旦镀层损坏锡保护层作为阳极与 Fe 构成原电池，从而加速 Fe 的腐蚀. 但锌保护层会作为阴极先被腐蚀，从而保护 Fe 不受腐蚀，直到保护层被完全腐蚀。

10. 金属防腐主要有哪些方法？这些防腐方法的原理有何不同？

答：金属防腐有以下方法：

① 非金属保护

② 金属保护 {a. 阴极保护；b. 阳极保护}

③ 电化学保护 {a. 保护器保护；b. 阴极电保护；c. 阳极电保护}

④ 加缓蚀剂保护

⑤ 钝化保护。

11. 化学电源主要有哪几类？常用的蓄电池有哪几种？各有何优缺点？氢氧燃料电池有何优缺点？

答：化学电原可以分为：一次电池、二次电池及燃料电池常用蓄电池有：

① 酸式铅蓄电池　② 碱式蓄电池　③Ag—Zn 蓄电池　④ 金属氢化物 — 镍电池、Fe—Ni 或 Cd—Ni 电池铅蓄电池历史最早，较成熟、价廉、质量大、保养要求严格，易损坏。

镍蓄电池能够经受剧烈振动，比较经得起放电、保藏维护要求不高质量轻、低温性能好、结构复杂、制造费用高。

Ag－Zn 蓄电池单位质量、单位容量所蓄电能高、能大电流放电，经受机械振动、费用昂贵、使用寿命短。

燃料电池的优点：能量转换率高、减少大气污染、比能量高、高度的稳定。

缺点是：使用电极材料贵重，电解液的腐蚀性比较强等。

12. 试述电解方法在工业上有哪些应用，并举例说明之。

答：① 电解制备；② 金属离子的分离；③ 电镀；④ 污水处理；⑤ 铝及其合金的电化学氧化和表面着色。

第 11 章 化学动力学基础(一)

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 化学动力学
  - 反应速率方程
    - $r=f(c)$
    - $c=f(t)$
    - $k=f(T)$
  - 速率
    - 平均速率 $\bar{r}=\pm\dfrac{\Delta c}{\Delta t}$
    - 瞬时速率 $\bar{r}=\pm\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}$
    - 基元反应 $r=k\sum_i p_i$
  - 简单级数反应的速率公式和特征
    - 一级反应
    - 二级反应
    - 三级反应
    - 零级反应和准级反应
    - n 级反应
  - 测定
    - 微分法
    - 积分法
    - 半衰期法
    - 孤立法
    - 其它方法:k 的量纲,反应条件等
  - 阿累尼乌斯经验式
  - 复杂反应动力学
    - 对峙反应
    - 平行反应
    - 连续反应
    - 链反应
      - 直链反应
      - 支链反应

【本章内容小结】

1. 化学动力学的研究对象

化学动力学研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、压力、催化剂、溶剂和光照等外界因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为现实性。

2. 反应进度

设反应为 $\alpha R \longrightarrow \beta P$

反应进度：$\xi = \dfrac{n_R(t) - n_R(0)}{-\alpha} = \dfrac{n_P(t) - n_P(0)}{\beta} \quad d\xi = \dfrac{dn_B}{\nu_B}$

3. 转化速率

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{dt}$$

5. 化学反应速率

通常的反应速率都是指定容反应速率，它的定义为：

$$r = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B/V}{dt}$$

6. 化学反应的速率方程

速率方程又称动力学方程。它表明了反应速率与浓度等参数之间的关系或浓度等参数与时间的关系。速率方程可表示为微分式或积分式。

7. 基元反应和非基元反应

(1) 基元反应简称元反应。如果一个化学反应，反应物分子在碰撞中相互作用，在一次化学行为中就能转化为生成物分子，这种反应称为基元反应。

(2) 如果一个化学计量式代表了若干个基元反应的总结果，那这种反应称为总包反应或总反应，是非基元反应。

8. 反应机理

反应机理又称为反应历程。在总反应中，连续或同时发生的所有基元反应称为反应机理，在有些情况下，反应机理还要给出所经历的每一步的立体化学结构图。

9. 质量作用定律

基元反应的速率与反应物浓度(含有相应的指数)的乘积成正比。浓度的指数就是基元反应方程中各反应物的计量系数。这就是质量作用定律，它只适用于基元反应。

10. 反应的级数、反应分子数和反应的速率常数

(1) 速率方程中，各反应物浓度项上的指数称为该反应物的级数；所有浓度项指数的代数和称为该反应的总级数，通常用 n 表示。反应级数可以是正数、负数、整数、分数或零，有的反应无法用简单的数字来表示级数。

(2) 在基元反应中，实际参加反应的分子数目称为反应分子数。

(3) 反应速率常数：速率方程中的比例系数 k 称为反应的速率常数，又称为速率系数。

它的物理意义是：当反应物的浓度均为单位浓度时，k 相当于反应速率。

11. 具有简单级数的反应

(1) 一级反应：反应速率只与反应物浓度的一次方成正比的反应称为一级反应。常

见的一级反应有放射性元素的蜕变、分子重排、五氧化二氮的分解等。

① 速率方程的微分式为：$r = \frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A$ 或 $r = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$

② 对微分式进行定积分：$\ln\frac{a}{a-x} = k_1 t$ 或 $(a-x) = a^{-k_1 t}$

③ 当 $t \to \infty$ 时，$(a-x) \to 0$

说明一级反应需无限长的时间才能完成

④ 半衰期：$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ 一级反应的半衰期与反应物起始浓度无关，是一个常数。

⑤ 一级反应的特点：A 速率常数 k 的单位为时间的负一次方，时间 t 可以是秒(s)，分(min)，小时(h)，天(d) 和年(a) 等；

B 半衰期 $t_{1/2}$ 是一个与反应物起始浓度无关的常数，$t_{1/2} = \ln 2/k_1$；

C $\ln(a-x)$ 与时间 t 呈线性关系；

D $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1:2:3$，所有分数衰期都是与起始物浓度无关的常数。

(2) 二级反应：反应速率方程中，浓度项的指数和等于 2 的反应称为二级反应。

常见的二级反应有乙烯、丙烯的二聚作用，乙酸乙酯的皂化，碘化氢和甲醛的热分解反应等。

对于反应：

$$\begin{array}{lcccc} & A & + & B & \xrightarrow{k_2} & P \\ t=0 & a & & b & & 0 \\ t=t & a-x & & b-x & & 0 \end{array}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$$

① 当 $a = b$ 时的二级反应的特点：

积分式为：$\int\frac{dx}{(a-x)^2} = \int k_2 dr$ 即 $\frac{1}{a-x} = k_2 t +$ 常数

A 速率常数 k 的单位为[浓度]$^{-1}$[时间]$^{-1}$；

B 半衰期与起始物浓度成反比 $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$；

C $\frac{1}{a-x}$ 与 t 成线性关系，$\frac{1}{a-x} = k_2 t +$ 常数；

D $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1:3:7$

② 当 $a \neq b$ 的二级反应的特点：积分式为 $\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$，没有统一的半衰期表示式。

(3) 三级反应：反应速率方程中，浓度项的指数和等于 3 的反应称为三级反应。三级反应数量较少，可能的基元反应的类型有：

$$A + B + C \to P \qquad r = k_3 |A||B||C|$$

$$2A + B \to P \qquad r = k_3 |A|^2 |B|$$

$$3A \to P \qquad r = k_3 |A|^3$$

三级反应($a = b = c$) 的特点：A 速率常数 k 的单位为[浓度]$^{-2}$[时间]$^{-1}$；

B 半衰期 $t_{1/2}=\dfrac{3}{2k_3a^2}$；

C $\dfrac{1}{(a-x)^2}$ 与 t 呈线性关系；

D $t_{1/2}:t_{3/4}:t_{7/8}=1:5:21$

(4) 零级反应

反应速率方程中，反应物浓度项不出现，即反应速率与反应物浓度无关，这种反应称为零级反应。

常见的零级反应有表面催化反应和酶催化反应，这时反应物总是过量的，反应速率决定于固体催化剂的有效表面活性位或酶的浓度。

零级反应的微分和积分式

微分式：$\dfrac{dx}{dt}=k_0$

积分式：$\int_0^x dx=\int_0^1 k_0\,dt$

$x=k_0t$

零级反应的特点：

A 速率常数 k 的单位为[浓度][时间]$^{-1}$；

B 半衰期与反应物起始浓度成正比：$t_{1/2}=\dfrac{a}{2k_0}$

C x 与 t 呈线性关系

(5) 准级反应

在速率方程中，若某一物质的浓度远远大于其他反应物的浓度，或是出现在速率方程中的催化剂浓度项，在反应过程中可以认为没有变化，可并入速率常数项，这时反应总级数可相应下降，下降后的级数称为准级反应。例如：

$r=k[A][B]$	$[A]\geqslant[B]$
$r=k'[B]$	$(k'=k[A])$ 准一级反应
$r=k[H^+][A]$	H^+ 为催化剂
$r=k'[A]$	$(k'=k[H^+])$ 准一级反应

(6) n 级反应

仅由一种反应物 A 生成产物的反应，反应速率与 A 浓度的 n 次方成正比，称为 n 级反应

$$
\begin{array}{lcc}
 & nA \longrightarrow & P \\
t=0 & a & 0 \\
t=t & a-x & x
\end{array}
$$

① 速率的微分式：$r=\dfrac{dx}{dt}=k(a-x)^n$

② 速率的定积分式：$(n\neq 1)\int_0^x \dfrac{dx}{(a-x)^n}=\int_0^t k\,dt$ 即 $\dfrac{1}{1-n}\left[\dfrac{1}{a^{n-1}}-\dfrac{1}{(a-x)^{n-1}}\right]=kt$

③ 半衰期的一般式：$t=t_{1/2}$，$a-x=\dfrac{1}{2}a$，

$$\frac{1}{1-n}\times\frac{1}{a^{n-1}}\left[1-\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}}\right]=kt_{1/2},t_{1/2}=A\frac{1}{a^{n-1}}$$

④n 级反应的特点：A 速率常数 k 的单位为[浓度]$^{1-n}$[时间]$^{-1}$

B $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ 与 t 呈线性关系

C 半衰期的表示式为，$t_{1/2}=A\frac{1}{a^{n-1}}$

12. **反应级数确定方法**

(1) 积分法：

A 将各组 c_A，t 值代入具有简单级数反应的速率定积分式中，计算 k 值；

B 分别用下列方程式作图

$\ln c_A\sim t$ $\frac{1}{a-x}\sim t$ $\frac{1}{(a-x)^2}\sim t$ 如果所得图为一直线，则反应为相应的级数.

(2) 微分法：

由 $r=-\frac{dc_A}{dt}=kc_A^n,\ln r=\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)=\ln k+n\ln c_A$

以 $\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)\sim\ln c_A$ 作图，从直线斜率求出 n 值。

(3) 半衰期法：

根据 n 级反应的半衰期通式：$t_{1/2}=A\frac{1}{a^{n-1}}$

取两个不同起始浓度 a,a' 作实验分别测定半衰期为 $t_{1/2}$ 和 $t'_{1/2}$

因同一反应，常数 A 相同，所以：

$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}=\left(\frac{a'}{a}\right)^{n-1}$ 或 $n=1+\frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)}$ 或 $\ln t_{1/2}=\ln A-(n-1)\ln a$

以 $\ln t_{1/2}\sim\ln a$ 作图，从直线斜率求 n 值。

13. **对峙反应：在正、逆两个方向同时进行的反应称为对峙反应，俗称可逆反应。**

特点：(1) 净速率等于正、逆反应速率之差值；

(2) 达到平衡时，反应净速率等于零；

(3) 正、逆速率系数之比等于平衡常数 $K=k_f/k_b$；

(4) 在 $c\sim t$ 图上，达到平衡后，反应物和产物的浓度不再随时间而改变。

14. **平行反应**

相同反应物同时进行若干个不同的反应称为平行反应。这种情况在有机反应中较多，通常将生成期望产物的一个反应称为主反应，其余为副反应。

特点：(1) 平行反应的总速率等于各平行反应速率之和；

(2) 速率方程的微分式和积分式与同级的简单反应的速率方程相似，只是速率常数为各个平行反应速率常数的和；

(3) 当各产物的起始浓度为零时，在任一瞬间，各产物浓度之比等于速率常数之比，$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x_1}{x_2}$ 若各平行反应的级数不同，则无此特点。

(4) 用合适的催化剂可以改变某一反应的速率，从而提高主反应产物的产量；

(5) 用改变温度的办法，可以改变产物的相对含量。活化能高的反应，速率系数随温度的变化率也大。可以根据此公式$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$推出。

15. 连续反应

有很多化学反应是经过连续几步才完成的，前一步生成物中的一部分或全部作为下一步反应的部分或全部反应物，依次连续进行，这种反应称为连续反应或连串反应。

16. Arrhenius 经验式

(1) 指数式：$k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

(2) 对数式：$\ln k=\ln A-\frac{E_a}{RT}$

(3) 微分式：$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$

(4) 定积分式：$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2})$

17. 活化能

活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差值，称为活化能。

$$E_a=\bar{E}^*-\bar{E}_R$$

18. 链反应

用热、光、辐射等方法使反应引发，反应便能通过活性组分相继发生一系列的连续反应，像链条一样使反应自动发展下去，这类反应称之为链反应

(1) 链引发；(2) 链传递；(3) 链终止。

经典例题解析

例1 密闭的真空容器中充入物质A，在某温度下发生分解反应$A(g)\longrightarrow B(g)+C(g)$；反应进行到底。某次试验中$p_{A,0}=483\ 96$ Pa，反应进行到242 s、1 440 s的$p_总$分别为66.261 Pa和85 993 Pa。试证明该反应为二级反应，并求出速率常数k和半衰期$t_{1/2}$。

【思路探索】 根据题给条件，推得t时刻$p_总$与A在$t=0$以及$t=t$时刻的压力$p_{A,0}$及p_A的关系，然后分别将$t_1=242$ s及$t_2=1\ 440$ s时的实验数据代入二级反应动力学方程，解出k_1与k_2，若$k_1=k_2$，则反应为二级反应。

【解题过程】 依题意得

设t时刻时A的压力为p_A，B和C的压力为$p_{A,0}-p_A$

则有$t=0$时，$p_总=p_{A,0}$

$t=t$时，$p_总=p_A+(p_{A,0}-p_A)+(p_{A,0}-p_A)=2p_{A,0}-p_A$

如果是二级反应，则有

$$tk=\frac{1}{2p_{A,0}-p_{总}}-\frac{1}{p_{A,0}}$$

则，$k=\left(\frac{1}{2p_{A,0}-p_{总}}-\frac{1}{p_{A,0}}\right)\times\frac{1}{t}$，然后将 t_1 和 t_2 代入可得

当 $t_1=242$ s 时，$k_1=\left(\frac{1}{2\times 48\ 396-66\ 261}-\frac{1}{48\ 396}\right)\times\frac{1}{242}=5\times 10^{-8}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

当 $t_2=1\ 440$ s 时，$k_2=\left(\frac{1}{2\times 48\ 396-85\ 993}-\frac{1}{48\ 396}\right)\times\frac{1}{1\ 440}=5\times 10^{-8}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

验证 $k_1=k_2$，该反应为二级反应得证。

$$t_{1/2}=\frac{1}{kp_{A,0}}=\frac{1}{5\times 10^{-8}\times 48\ 396}=413\ \text{s}$$

例 2　25 ℃时，酸催化蔗糖转化反应 $\underset{(蔗糖)}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_2O\longrightarrow\underset{(葡萄糖)}{C_6H_{12}O_6}+\underset{(果糖)}{C_6H_{12}O_6}$ 的动力学数据如下（蔗糖的初始浓度 c_0 为 1.002 3 mol·L^{-1}，时刻 t 的浓度为 c）。

t/min	0	30	60	90	130	180
(c_0-c)mol·L^{-1}	0	0.100 1	0.194 6	0.277 0	0.372 6	0.467 6

试用作图法证明此反应为一级反应。求算速率常数及半衰期；问蔗糖转化率 95% 需时若干？

【思路探索】　根据一级反应的特点，$\ln c_A=-kt+\ln c_{A,0}$，以 $\ln c_A$ 对 t 作图，若为一直线则反应为一级反应。

【解题过程】　根据题意所给数据，计算 c 和 $\ln c$ 的结果如下：

t/min	0	30	60	90	130	180
c/(mol·L^{-1})	1.002 3	0.902 2	0.807 7	0.725 3	0.629 7	0.534 7
$\ln c$/(mol·L^{-1})	0.002 3	−1.029	−0.213 6	−0.321 2	−0.462 5	−0.626 0

根据以上数据，以 $\ln c$ 对 t 作图可得

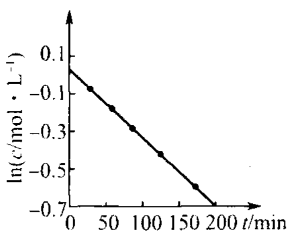


图 11-1

由图 11-1 可知，对 $\ln c$ 对 t 作图，所得图形为一条直线。而根据一级反应 $\ln c_A=-kT+\ln c_{A,0}$ 可知，$\ln c_A$ 对 t 作图为一条直线，所以题给反应为一级反应。

根据图可知，$k=\frac{0.002\ 3-(-0.626\ 0)}{0-180}\text{min}^{-1}=3.49\times 10^{-3}$ min

$$t_{1/2}=0.6931/k=\frac{0.6931}{3.49\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}}=198.6\ \mathrm{min}$$

故 $$c_A=c_{A,0}e^{-kt}$$

由蔗糖转化 95% 时，$\frac{c_A}{c_{A,0}}=e^{-kt}=1-95\%$

将 $t=3.49\times10^{-3}$ 代入可得，$e^{-3.49\times10^{-3}\times t}=0.05$，

所以 $$t=858.4\ \mathrm{min}$$

例 3 在 800 K 时，有两个都是一级反应组成的某平行反应，设反应一为主反应，反应二为副反应：A —$k_1, E_{a,1}$→ P(产物)；A —$k_2, E_{a,2}$→ S(副产物)

(1) 当反应物 A 消耗一半所需时间为 138.6 s，求反应物 A 消耗 99% 所需的时间。设可以忽略副反应。

(2) 若不忽略副反应，当反应物 A 消耗 99% 所需的时间为 837 s，计算 k_1+k_2 的值。

(3) 若在该温度下，$k_1=4.7\times10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$，计算 k_2 和产物的浓度比 $\frac{[P]}{[S]}$。

(4) 设两个反应的指前因子相等，已知 $E_{a,1}=80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，求 $E_{a,2}$。

(5) 在同一坐标上绘制两个平行反应的 $\ln\frac{k}{[k]}-\frac{1}{T}$ 的示意图。若要提高主产物的比例，应如何调节反应温度？

(6) 导出表观活化能与基元反应活化能之间的关系，并计算表观活化能。

【思路探索】 (1) 直接根据一级动力学方程 $tk_1=\ln\frac{1}{1-y}$ 以及一级反应半衰期公式 $t_{1/2}=\frac{\ln2}{k_1}$ 变形求解。(2) 根据两一个都为一级的平行反应的定积式直接代入数据求解。(3) 根据(2) 的计算结果求解。(4) 将阿累乌尼斯经验式变形推出 k_1、k_2 与 $E_{a,1}$ 与 $E_{a,2}$ 的关系式，然后代入数据求解。(5) 利用阿累尼乌斯经验式的对数式进行作图，并且两平行反应的指前因子相同，故两直线的截距相同。(6) 写出平行反应的速率表达式，结合阿累尼乌斯经验式进行变形求解。

【解题过程】 (1) 忽略副反应，按简单一级反应处理，从 A 的半衰期求速率常数有

$$k_1=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{138.6\ \mathrm{s}}=0.005\ \mathrm{s}^{-1}$$

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{0.005\ \mathrm{s}^{-1}}\ln\frac{1}{1-0.99}=921\ \mathrm{s}$$

(2) 根据两个都是一级的平行反应，定积分式为

$$\ln\frac{a}{a-x}=(k_1+k_2)t=\ln\frac{1}{1-y}$$

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{837\mathrm{s}}\times\ln\frac{1}{0.99}=5.5\times10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$$

(3) $k_2=(k_1+k_2)-k_1=(5.5\times10^{-3}-4.7\times10^{-3})\mathrm{s}^{-1}$

$= 8.0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

在开始无生成物存在时，产物的浓度之比等于速率常数之比，所以

$$\frac{[P]}{[S]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4.7\times10^{-3}\ s^{-1}}{8.0\times10^{-4}\ s^{-1}} = 5.88$$

(4) 根据 Arrhenius 经验式的指数形式，$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$，将两个表示式相除，得

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1\exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right)}{a_2\exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{E_{a,2}-E_{a,1}}{RT}\right)$$

$$E_{a,2} = RT\ln\frac{k_1}{k_2} + E_{a,1}$$
$$= 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 800\ K\times\ln 5.88 + 80\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= 91.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(5) 根据 Arrhenius 经验式的对数式 $\ln\frac{k}{[k]} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$，以 $\ln\frac{k}{[k]} - \frac{1}{T}$ 作图，得一直线，由于指前因子相同，所以直线的截距相同。斜率是 $-E_a/R$，为负值，活化能大的斜率的绝对值也大，所以作的示意图如图 11-2 所示

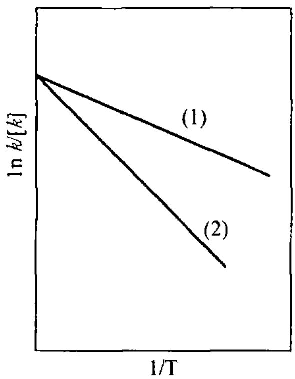


图 11-2

因为 $$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

在改变相同温度时，活化能大的反应的速率常数增加得多，由于 $E_{a,1} < E_{a,2}$，所以适当降低温度反而能提高主产物的比例。

(6) 级数相同的平行反应的微分式为

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A + k_2c_A = (k_1+k_2)c_A = kc_A$$

表观速率常数为 $$k = k_1 + k_2$$

根据 Arrhenius 经验式的微分式 $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$，将表观速率常数代入，并进行数学处

理:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\ln(k_1+k_2)}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}(k_1+k_2)}{(k_1+k_2)\mathrm{d}T}=\frac{1}{k_1+k_2}\left(\frac{\mathrm{d}k_1}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}k_2}{\mathrm{d}T}\right)$$

$$=\frac{1}{k_1+k_2}\left(k_1\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}+k_2\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}\right)=\frac{1}{k_1+k_2}\left(\frac{k_1E_{a,1}}{RT^2}+\frac{k_2E_{a,2}}{RT^2}\right)$$

$$=\frac{1}{k_1+k_2}\left(\frac{k_1E_{a,1}+k_2E_{a,2}}{RT^2}\right)$$

又因为, $$\frac{\mathrm{d}\ln(k_1+k_2)}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$$

两式相比,得

$$E_a=\frac{k_1E_{a,1}+k_2E_{a,2}}{k_1+k_2}$$

$$=\frac{(4.7\times10^{-3}\times80+0.8\times10^{-3}\times91.8)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}}{(4.7+0.8)\times10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}}$$

$$=81.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

例 4 对 1—1 级对峙反应 $A \rightleftharpoons B$,如果令达到 $[A]=\frac{[A]_0+[A]_e}{2}$ 所需的时间为半衰期 $t_{1/2}$。当 $[B]_0=0$,试证明 $t_{1/2}=\frac{\ln2}{k_1+k_{-1}}$。若初速率为每分钟消耗 0.2% A,平衡时有 80% A 转化为 B,试求 $t_{1/2}$。

【思路探索】 根据题意写出此 1—1 级对峙反应的速率表达式,对峙反应达平衡时,速率为 0,根据此条件,对速率方程进行数学变形,即可得证。

【解题过程】

	A	$\rightleftharpoons$ B
$t=0$	$[A]_0$	0
$t=t$	$[A]$	$[A]_0-[A]$
$t=t_e$	$[A]_e$	$[A]_0-[A]_e$

则 $r=-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}=k_1[A]-k_{-1}[B]=k_1[A]-k_{-1}([A]_0-[A])$ ①

式中,k_1 为正反应速率常数,k_{-1} 为逆反应速率常数。当反应平衡时,有

$$-\frac{\mathrm{d}[A]_e}{\mathrm{d}t}=k_1[A]_e-k_{-1}([A]_0-[A]_e)=0 \quad ②$$

式 ① 减式 ② 得

$$-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}=k_1([A]-[A]_e)+k_{-1}([A]-[A]_e)=(k_1+k_{-1})([A]-[A]_e) \quad ③$$

对式 ③ 积分

$$-\int_{[A]_0}^{[A]}\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]-[A]_e}=(k_1+k_{-1})\int_0^t\mathrm{d}t$$

$$\ln\frac{[A]_0-[A]_e}{[A]-[A]_e}=(k_1+k_{-1})t$$

将 $[A]=\frac{[A]_0+[A]_e}{2}$ 代入上式,得

$$\ln\frac{[A]_0-[A]_e}{\frac{[A]_0+[A]_e}{2}-[A]_e}=(k_1+k_{-1})t_{1/2}$$

故
$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}}$$

将初始速率 $r_0=\frac{0.002[A]_0}{60\ s}$ 及 $[B]_0=0$ 代入式①，得 $k_1=\left(\frac{0.002}{60}\right)s^{-1}$

根据平衡转化率可得

$$\frac{[B]_e}{[A]_e}=\frac{0.8[A]_0}{0.2[A]_0}=4=\frac{k_1}{k_{-1}},k_{-1}=\frac{k_1}{4}$$

故 $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_1/4}=\frac{4\times\ln 2}{5k_1}=\left(\frac{60\times 4\times\ln 2}{5\times 0.002}\right)s=1.66\times 10^4\ s$

例 5 气相反应 $A\longrightarrow B+C$ 其半衰期与 A 的初始压力 $p_{A,0}$ 无关，500 K 时将 0.012 2 mol A引入0.76 dm^3 的真空容器中，经1 000 s后测得系统总压 $p_{总}=119\ 990$ Pa，试计算该温度下反应的速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$。

【思路探索】 从 n 级反应的半衰期 $t_{1/2}\propto c_{A,0}^{1-n}$ 知，对于半衰期与反应物 A 的初始压力（初始浓度）无关的反应必为一级反应。

【解题过程】 对于题给反应在 $t=0$ 及 $t=t$ 时刻各物质的压力为

	A ⟶	B +	C
$t=0$	$p_{A,0}$		
$t=t$	p_A	$p_{A,0}-p_A$	$p_{A,0}-p_A$

$$p_{总}=p_A+2(p_{A,0}-p_A)=2p_{A,0}-p_A$$

根据题给数据：$n=0.0122$ mol，$V=0.76\times 10^{-3}\ m^3$，$T=500$ K，代入理想气体的状态方程 $p=\frac{nRT}{V}$ 可得，

$$p_{A,0}=\frac{nRT}{V}=\frac{0.012\ 2\times 8.314\times 500}{0.76\times 10^{-3}}Pa=6\ 673\ Pa$$

$t=1\ 000$ s时，

$$p_A=2p_{A,0}-p_{总}=2\times 66\ 730-119\ 990=13\ 470\ Pa$$

根据一级反应速率方程积公式，可得

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=\frac{1}{1\ 000}\times\ln\frac{66\ 730}{13\ 470}=1.6\times 10^{-3}\ s^{-1}$$

此外，本题在计算过程中也可采用浓度表示动力学方程，最终计算结果是相同的。

例 6 反应 $C_2H_6(g)\longrightarrow C_2H_4(g)+H_2(g)$ 在反应开始阶段约为3/2级反应。910 K时速率常数为 1.13 $d^{3/2}\cdot mol^{-2}\cdot s^{-2}$。若乙烷初始压力为(1)13.332 kPa，(2)39.996 kPa，求初始速率 $v_0=-\frac{d[C_2H_6]}{dt}$。

【思路探索】 本题的求解应首先求出初始浓度，而反应速率题意要求以物质的量浓度表示，于是通过理想气体的状态方程 $pV=nRT$ 进行变形得 $c=p_A/RT$ 来求初始浓度，然后利用速率方程进行求解。

【解题过程】 根据理想气体的状态方程 $pV = nRT$，可得 $c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$

又由题意可知，反应开始阶段约为 3/2 级反应，则

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{3/2} = k\left(\frac{p}{RT}\right)^{3/2}$$

(1) 当初始压力 $p_{A,0} = 13.332$ kPa 时，代入上式可得

$$\begin{aligned}-\frac{dc_A}{dt} &= k\left(\frac{p_{A,0}}{RT}\right)^{3/2}\\ &= 1.13\ \mathrm{dm^{3/2}\cdot mol^{-1/2}\cdot s^{-1}} \times \left(\frac{13.332\ \mathrm{kPa}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 910\ \mathrm{K}}\right)^{3/2}\\ &= 1.13 \times (10^{-1})^{3/2}\ \mathrm{mol^{-\frac{1}{2}}\cdot s^{-1}} \times 2.338\ 8(\mathrm{m^{-3}\cdot mol})^{3/2}\\ &= 8.35 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}\end{aligned}$$

(2) 当初始压力 $p_{A,0} = 39.996$ kPa 时，

$$\begin{aligned}-\frac{dc_A}{dt} &= k\left(\frac{p_{A,0}}{RT}\right)^{3/2} = 1.13\ \mathrm{dm^{3/2}\cdot mol^{-1/2}\cdot s^{-1}} \times \left(\frac{39.996\ \mathrm{kPa}}{8.314 \times 910\ \mathrm{K}}\right)^{3/2}\\ &= 0.434\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}\end{aligned}$$

例 7 反应 $A + 2B \longrightarrow D$ 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$，25 ℃ 时，

$$k_A = 2 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}。$$

(1) 若初始浓度 $c_{A,0} = 0.02\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$c_{B,0} = 0.04\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求 $t_{1/2}$；

(2) 若将反应物 A 和 B 的挥发性固体装入 5 $\mathrm{dm^3}$ 的密闭容器中，已知 25 ℃ 时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10.133 kPa 和 2.027 kPa。问 25 ℃ 时 0.5 mol 的 A 转化为产物需多长时间。

【思路探索】 (1) 根据题意所给的化学方程式进行推算出任意时刻 $c_B = 2c_A$ 皆成立，然后结合 K_A 的值进行计算半衰期 $t_{1/2}$。(2) 根据题给的反应写出速率方程的表达式，进行积分，并且结合理想气体的状态方程进行求解。

【解题过程】 (1) $A + 2B \xrightarrow{25\ ℃} D$

$t = 0$	$c_{A,0}$	$c_{B,0}$	0
$t = t$	c_A	c_B	$c_D = c_{A,0} - c_A$

已知 $c_{A,0} = 0.02\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$c_{B,0} = 2c_{A,0} = 0.04\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，因起始配料比符合反应的计量比，故在任意时刻 t 时 $c_B = 2c_A$ 皆成立。所以

$$-dc_A/dt = k_Ac_Ac_B = 2k_Ac_A^2$$

$$k_A = 2 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

由上式可知反应的半衰期：

$$\begin{aligned}t_{1/2} &= 1/(2k_Ac_{A,0}) = 1/(2 \times 2 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}} \times 0.02\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})\\ &= 1.25 \times 10^5\ \mathrm{s}\end{aligned}$$

(2) $A(s) + 2B(s) \xrightarrow[V = 5\ \mathrm{dm^3}]{T = 298.15\ \mathrm{K}} D$

$t = 0$	p_A^*	p_B^*	0
$t = t$	p_A^*	p_B^*	$n_D = 0.5$ mol

已知 25 ℃时，饱和蒸气压 $p_A^* = 10.133\ \text{kPa}$，$p_B^* = 2.027\ \text{kPa}$，A(s) 和 B(s) 大量过剩，在反应过程中它们的饱和蒸气压保持恒定。设蒸气为理想气体，则

$$c_A = n_A/V = p_A^*/(RT),\ c_B = n_B/V = p_B^*/(RT)$$

$$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = k_A c_A c_B = k_A p_A{}^* p_B^*/(RT)^2 = \text{常数}$$

上式可写成下列积分式：

$$\frac{-\Delta n_A}{V(t-0)} = \frac{n_D}{V(t-0)} = \frac{k_A p_A{}^* p_B^*}{(RT)^2}$$

0.5 mol 的 A 转化为产物 D 所需的时间：

$$t = \frac{n_D(RT)^2}{k_A p_A^* p_B^* V} = \frac{0.5(8.314\times 298.15)^2}{2\times 10^{-4}\times 10.133\times 10^3\times 2.027\times 10^3\times 5\times 10^{-3}}\ \text{s}$$

$$= 1.496\times 10^5\ \text{s}$$

$$= 41.55\ \text{h}$$

历年考研真题评析

例 1 （中科院，2007 年）某有机化合物 A 的热分解为链反应，反应机理为：

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{A}\cdot + \mathrm{H}\cdot \quad (1)$$

$$\mathrm{A}\cdot \xrightarrow{k_2} \mathrm{B}\cdot + \mathrm{C} \quad (2)$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B}\cdot \xrightarrow{k_3} \mathrm{A}\cdot + \mathrm{D} \quad (3)$$

$$\mathrm{A}\cdot + \mathrm{B}\cdot \xrightarrow{k_4} \mathrm{G} \quad (4)$$

其中 A· 和 B· 为自由基，H· 为氢自由基，C 和 D 为中间产物，G 为最终产物，A 的分解为几级反应？

【解题过程】 根据质量作用定律，$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] + k_3[\mathrm{A}][\mathrm{B}\cdot]$

结合题意所给的链反应的反应历程，采用稳态近似法进行处理可得

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}\cdot]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{A}\cdot] + k_3[\mathrm{A}][\mathrm{B}\cdot] - k_4[\mathrm{A}\cdot][\mathrm{B}\cdot] = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}\cdot]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{A}\cdot] - k_3[\mathrm{A}][\mathrm{B}\cdot] - k_4[\mathrm{A}\cdot][\mathrm{B}\cdot] = 0$$

将以上两式进行相加，整理可得 $k_1[\mathrm{A}] - 2k_4[\mathrm{A}\cdot][\mathrm{B}\cdot] = 0$

所以，
$$[\mathrm{A}\cdot] = \frac{k_1[\mathrm{A}]}{2k_4[\mathrm{B}\cdot]}$$

$$\frac{k_2 k_1[\mathrm{A}]}{2k_4[\mathrm{B}\cdot]} - k_3[\mathrm{A}][\mathrm{B}\cdot] - \frac{k_1[\mathrm{A}]}{2} = 0$$

即
$$[\mathrm{B}\cdot]^2 + k_1/2k_3[\mathrm{B}\cdot] - k_1k_2/2k_3k_4 = 0$$

$[\mathrm{B}\cdot]$为上述二元一次方程的解(且$[\mathrm{B}\cdot]>0$)，只与各速率常数有关，故$[\mathrm{B}\cdot]$也为常数，

所以 $-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A]+k_3[A][B\cdot]$，可写为 $-\frac{d[A]}{dt}=k[A]$

因此所给的 A 的分解反应为一级反应。

例 2 **(清华大学,2006 年)** 在恒温恒容条件下，有反应如下，$2A(g)+2C(g)\longrightarrow E(g)+G(g)$，已知此反应的速率方程为 $-dp_A/dt=k_A p_A^2 p_C^B$，实验测得如下数据：

A,C 的起始压力 $p_{A,0}=p_{C,0}$	$p_{总,0}$/kPa 47.196 32.397	$t_{1/2}$/s 87 176
$p_{C,0}=$ 常数	$p_{A,0}$/kPa 39.996 20.265	起始反应速率 v_0/kPa·s 0.137 0.033 3

(1) 求反应的分级数 α 与 β 以及总级数;(2) 计算反应的反应速率常数 k_A。

【思路探索】 根据半总衰期法求出总级数，然后根据 $p_{C,0}$ 为常数时的实验数据求 α,β，再利用 $p_{A,0}=p_{C,0}$ 的这组数据求 k_A。

【解题过程】 (1) 对于题给反应在 $t=0$ 及 $t=t$ 时刻各物质的分压为

$$
\begin{array}{lcccc}
 & 2A(g) & +\ 2C(g) & \longrightarrow E(g) & +\ G(g) \\
t=0 & p_{A,0} & p_{C,0} & 0 & 0 \\
t=t & p_A & p_C & \frac{1}{2}(p_{A,0}-p_A) & \frac{1}{2}(p_{A,0}-p_A)
\end{array}
$$

因为 A 与 C 的化学计量数相同，因此当 $p_{A,0}=p_{C,0}$ 时，速率方程可改写为

$$dp_A/dt=k_A p_A^{\alpha+\beta}=k_A p_A^n$$

反应开始时无产物生成，因此 $p_{A,0}+p_{C,0}=p_{总,0}$，可得 $p_{A,0}=\frac{1}{2}p_{总,0}$

根据半衰期法，反应的总级数 n 可用下式求取，即

$$n=1+\frac{\lg(t'_{1/2}/t_{1/2})}{\lg(p_{A,0}/p'_{A,0})}=1+\frac{\lg(176/87)}{\lg(47.196/32.397)}=2.88\approx 3$$

对于 α 与 β 的求解，则需利用 $p_{C,0}$ 为常数时的实验数据，若 $p_{C,0}=$ 常数，则题给速率方程可变形为

$$-dp_A/dt=k_A p_A^\alpha p_C^\beta=k'_A p_A^\alpha=k_A p_C^\beta$$

因不同的 A 的起始压力 $p_{A,0,1}$ 与 $p_{A,0,2}$ 对应着不同的起始速率 $v_{A,0,1}$ 与 $v_{A,0,2}$ 便可分别列出如下方程：

$$-\frac{dp_{A,0,1}}{dt}=k'p_{A,0,1}^\alpha$$

$$-\frac{dp_{A,0,2}}{dt}=k'p_{A,0,2}^\alpha$$

两式相除可得

$$\left(\frac{dp_{A,0,1}}{dt}\right)\Big/\left(\frac{dp_{A,0,2}}{dt}\right)=k'p_{A,0,1}^\alpha/k'p_{A,0,2}$$

代入数据可得

$$(0.137\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}/0.033\ 3\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}) = (39.996/20.265)^2$$

解之得 $\alpha = 2$

由以上计算可知 $\alpha+\beta=3$，则 $\beta=1$

(2) 计算 k 值需再次利用 $p_{A,0}=p_{C,0}$ 这组数据

因为 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t = kp_A^3$

对上式进行积分可得

$$(1/p_A^2)-(1/p_{A,0}^2)=2kt$$

$$t_{1/2}=(2^2-1)/(2kp_{A,0}^2)$$

所以 $k=3/(2t_{1/2}p_{A,0}^2)$，代入数据计算可得

$$k=3/\left[2\times 87\times\left(\frac{47.196}{2}\mathrm{kPa}\right)^2\right]=3.10\times 10^{-5}\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}$$

例 3 **(中国石油大学，2006 年)** 某气相反应 $2A(g)\longrightarrow A_2(g)$ 在 298 K 恒容条件下测得组分 A 初始分压 $p_{A,0}$ 与 $t_{1/2}$ 关系如下：

$p_{A,0}$/Pa	101 325	45 033
$t_{1/2}$/s	400	900

已知反应速率只与 A 有关，初始时只有 A，且各组分可视作理想气体，试：

(1) 写出半衰期 $t_{1/2}$ 与 $p_{A,0}$、k_A、n 的关系式；

(2) 依据所给条件，求反应级数 n，反应速率常数 k_A；

(3) 若反应在 350 K 下的温度系数 $k_{(T+10K)}/k_T$ 为 3，则反应的活化能 E_A 为多少？某气相反应 $2A(g)\longrightarrow A_2(g)$。

【思路探索】 根据(1) 所写出的半衰期 $t_{1/2}$ 的表达式，代入题意所给的两组数据即可求出反应级数 n，进而求得速率常数 k，活化能的求算结合阿累尼乌斯经验式 $\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$代入数据直接进行求算。

【解题过程】 (1) 除 1 级反应，对其他反应级数的反应有 $t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)p_{A,0}^{n-1}}$；对 1 级反应 $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}$，由数据判断不是 1 级。

(2) 由(1) 知：$(t_{1/2}p_{A,0}^{n-1})_1=(t_{1/2}p_{A,0}^{n-1})_2$ 代入数据可得，

将题给两组数据代入可得，$400\times 101\ 325^{n-1}=900\times 45\ 033^{n-1}$

解之得$\frac{400}{900}=\left(\frac{45\ 033}{101\ 325}\right)^{n-1}$，所以 $n-1=1$，则 $n=2$，

代入(1) 的关系式整理可得 $k=\frac{1}{t_{1/2}p_{A,0}}$

将第 1 组数据代入可得 $k_1=\frac{1}{400\times 101\ 325}=2.467\times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$

将第 2 组数据代入可得 $k_2=\frac{1}{900\times 45\ 033}=2.467\times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$

所以反应级数 $n=2$,反应速率常数 $k_A=k_1=k_2=2.467\times10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$

(3) 根据阿累尼乌斯定积公式 $\ln\dfrac{k_2}{k_1}=\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$

将题给数据 $T_1=345\ \mathrm{K}$,$T_2=355\ \mathrm{K}$,$k_2=3k_1$ 代入可得

$$\ln3=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{345}-\frac{1}{355}\right)$$

解之得 $$E_a=111.869\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

本章教材习题全解

1. 298 K 时,$N_2O_5(g)=\!=\!=N_2O_4(g)+\dfrac{1}{2}O_2(g)$,该分解反应的半衰期 $t_{1/2}=5.7\ \mathrm{h}$,此值与 $N_2O_5(g)$ 的起始浓度无关。试求:(1) 该反应的速率常数;(2)$N_2O_5(g)$ 转化掉 90% 所需的时间。

【思路探索】 根据一级反应的半衰期计算公式 $t_{1/2}=\dfrac{\ln2}{k_1}$ 及一级反应的动力学方程式 $t=\dfrac{1}{k_1}\ln\dfrac{1}{1-y}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由一级反应半衰期方程 $t_{1/2}=\dfrac{\ln2}{k_1}$ 得:

$$k=\frac{\ln2}{t_{1/2}}=\left(\frac{\ln2}{5.7}\right)\mathrm{h^{-1}}=0.121\,6\ \mathrm{h^{-1}}$$

(2) 当转化 90% 时,由一级反应公式 $t=\dfrac{1}{k_1}\ln\dfrac{1}{1-y}$ 得:

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{0.121\,6}\ln\frac{1}{1-90\%}=19.2\ \mathrm{h}$$

2. 某物质 A 的分解反应为二级反应,当反应进行到 A 消耗了 1/3 时,所需时间为 2 min,若继续反应掉同样量的 A,应需多长时间?

【解题过程】 由二级反应动力学方程 $\dfrac{y}{1-y}=k_2ta$

当 A 反应 1/3 时,$t_{1/3}=2\ \mathrm{min}$

则有 $\dfrac{\frac{1}{3}}{1-\frac{1}{3}}=k_2 2a$,那么 $k_2=\dfrac{1}{4a}\mathrm{min^{-1}}$

若继续反应 1/3,则一共反应 2/3 那么有:

$\dfrac{\frac{2}{3}}{1-\frac{2}{3}}=k_{\frac{2}{3}}t_{\frac{2}{3}}a$,则有 $t_{\frac{2}{3}}=\dfrac{\frac{2}{3}}{1-\frac{2}{3}}\cdot\dfrac{1}{\frac{1}{4a}\cdot a}=8\ \mathrm{min}$

则继续反应需要的时间为:$t_2-t_1=(8-2)\mathrm{min}=6\ \mathrm{min}$

3. 有反应 $A \longrightarrow P$，实验测得是$\frac{1}{2}$级反应，试证明：

(1)$[A]_0^{1/2} - [A]^{1/2} = \frac{1}{2}kt$；

(2)$t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)[A]_0^{1/2}$。

【思路探索】 将题意所给的$\frac{1}{2}$级反应的速率方程进行积分，结合质量守恒定律进行变形，即可得(1)的证明。(2)的证明只要将达到半衰期时的浓度为原浓度的一半，即$[A] = \frac{[A_0]}{2}$代入(1)式，然后进行数学推算就可得证。

证明：(1) 反应为 1/2 级反应，则有：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}, -\frac{d[A]}{[A]^{1/2}} = k dt$$

对其两边积分得：

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^{1/2}} = \int_0^t k dt$$

则有

$$2([A]_0^{1/2} - [A]^{1/2}) = kt$$

得证

$$[A]_0^{1/2} - [A]^{1/2} = \frac{1}{2}kt$$

(2) 当达到反应半衰期时，$[A] = \frac{[A]_0}{2}$，代入(1)式得：

$$[A]_0^{1/2} - \frac{[A]_0^{1/2}}{2^{1/2}} = \frac{1}{2}kt_{1/2}$$

则有

$$(\sqrt{2}-1)[A]_0^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}kt_{1/2}$$

最后得证：

$$t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)[A]_0^{1/2}$$

4. 在 298 K 时，用旋光仪测定蔗糖的转化率，在不同时间所测得的旋光度 a_1 如下：

t/min	0	10	20	40	80	180	300	∞
a_t/(0)	6.60	6.17	5.79	5.00	3.71	1.40	−0.24	−1.98

试求该反应的速率常数 k 值。

【思路探索】 根据蔗糖转化成葡萄糖和果糖旋光度的特点，求出一级反应动力学公式中的 a 和 $a-x$，然后代入一级反应动力学方程式，推出 k 的表达式，将题意所给的各个时间 t 的数据代入，最终取平均值。

【解题过程】 根据蔗糖转化成果糖和葡萄糖的旋光度特点知其反应为一级动力学反应，且设蔗糖的起始浓度为 a，t 时间时为 x，则有：

$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖}) + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_{12}O_6(\text{果糖}) + C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖})$$

$t=0$ $\quad a \quad 0 \quad 0$

$t=t$	$a-x$	x	x
$t=\infty$	0	a	a

任意时刻的旋光度是剩余的蔗糖、葡萄糖和果糖之和。当其它条件不变时，旋光度与浓度成正比。蔗糖、葡萄糖是右旋性物质，旋光度为正，果糖是左旋性物质，旋光度为负。设蔗糖、葡萄糖和果糖的旋光度与浓度的比例系数分别是 c_1、c_2、c_3，那么就有

$$t=0, \alpha_0=c_1a;$$

$$t=t, \alpha_t=(a-x)c_1+c_2x-c_3x;$$

$$t=\infty, \alpha_\infty=c_2a-c_3a;$$

所以
$$a=\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{c_1+c_3-c_2}, a-x=\frac{\alpha_t-\alpha_\infty}{c_1+c_3-c_2}$$

将上面两个式子带入一级反应动力学方程 $\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$ 得：

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$$

代入实验数据计算，结果列于下表：

t/min	10	20	40	80	180	300
$k/(10^{-3}\,\text{min}^{-1})$	5.14	4.96	5.16	5.13	5.18	5.32

通过计算所得的 k 值基本相同，且其为一级反应动力学方程，所以 k 值取平均数有

$$\bar{k}=5.15\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

5. 在 298 K 时，测定乙酸乙酯皂化反应速率。反应开始时，溶液中酯和碱的浓度都为 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，每隔一定时间，用标准酸溶液滴定其中的碱含量，实验所得结果如下：

t/min	3	5	7	10	15	21	25
$[OH^-]/(10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.88	2.54

(1) 证明该反应为二级反应，并求出速率常数 k 值；

(2) 若酯和碱的起始浓度都为 $0.002\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，试计算该反应完成95%时所需的时间及该反应的半衰期。

【思路探索】 根据二级反应动力学方程式 $kt=\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}$ 及半衰期的计算公式，代入题意所给数据直接求解。

【解题过程】 (1) 根据题意由二级反应动力学方程 $kt=\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}$

得
$$k=\left(\frac{1}{[OH^-]}-\frac{1}{[OH^-]_0}\right)\frac{1}{t}$$

将实验数据带入上式有：

t/min	3	5	7	10	15	21	25
$k/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1})$	11.7	11.6	11.7	11.6	11.7	11.8	11.8

k 值基本不变，故为二级反应，其平均值

$\bar{k} = 11.7\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot min^{-1}}$

(2) 由二级反应动力学方程 $kt = \dfrac{1}{[\mathrm{OH^-}]_0}\dfrac{y}{1-y}$ 和已知条件得：

当反应完成 95% 时有 $t = \left(\dfrac{1}{11.7\times 0.002}\times\dfrac{0.95}{1-0.95}\right)\mathrm{min} = 812\ \mathrm{min}$

当反应完成 50% 时有 $t_{1/2} = \left(\dfrac{1}{11.7\times 0.002}\times\dfrac{0.50}{1-0.50}\right)\mathrm{min} = 42.7\ \mathrm{min}$

6. 含有相同物质的量的 A、B 溶液，等体积混合，发生反应 $A+B \longrightarrow C$，在反应经过 1.0 h 后，A 已消耗了 75%，当反应时间为 2.0 h 时，在下列情况下，A 还有多少未反应？

(1) 当该反应对 A 为一级反应，对 B 为零极时；

(2) 当该反应对 A、B 均为一级反应时；

(3) 当该反应对 A、B 均为零级时。

【解题过程】 根据题意得：(1) 当 A 为一级反应，B 为零级反应时，总反应为一级反应，由方程 $k_1 = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{1}{y}$ 得：

当 A 消耗了 75%，$t = 1.0$ h 有 $k_1 = \dfrac{1}{1}\ln\dfrac{1}{1-0.75} = 2\ln 2\ \mathrm{h^{-1}}$

当 $t = 2$ h 时有 $\ln\dfrac{1}{1-y} = k_1 t = 2\ln 2\times 2 = 4\ln 2$

所以 $1-y = 0.062\,5$，即还有 6.25% 的 A 没有反应。

(2) 当 A，B 均为一级反应时，总反应为二级反应；且 $a = b$，则有方程

$$k_2 = \frac{1}{ta}\,\frac{1}{1-y}$$

当 A 消耗了 75%，$t = 1.0$ h 有 $k_2 = \dfrac{1}{1a}\times\dfrac{75\%}{1-75\%} = \dfrac{3}{a}\ \mathrm{h^{-1}}$；

当 $t = 2$ h 时有 $\dfrac{1}{1-y} = k_2 ta = \dfrac{3}{a}\times 2\times a = 6$

所以 $1-y = 14.28\%$，即还有 14.28% 的 A 没有反应。

(3) 当 A，B 均为零级反应时，总反应为零级反应，即 $x = k_0 t$

当 A 消耗了 75%，$t = 1.0$ h 有：$k_0 = \dfrac{75\% a}{1} = 0.75a\ \mathrm{h^{-1}}$

当 $t = 2$ h 时有：$x = 0.75a\times 2 = 1.5a$

又 $\dfrac{a-1.5a}{a} = -0.5 < 0$，说明 A 已全部反应完；

设 t_1 时 A 已反应完，那么 $t_1 = \dfrac{x}{k_0} = \dfrac{a}{0.75a} = 1.33$ h

7. 298 K 时，NaOH 和 CH_3COOCH_3 皂化作用的速率常数 k_2，与 NaOH 和 $CH_2COOC_2H_5$ 皂作用的速率常数 k'_2 的关系为 $k_2 = 2.8k'_2$。试计算在相同的实验条件下，当有 90% 的 CH_3COOCH_2 被分解时，$CH_3COOC_2H_5$ 的分解分数（设碱与酯的浓度均相等）。

【解题过程】 根据题意得：当 90% CH_3COOCH_3 被分解时，还剩 $1-90\% = 10\%$ CH_3COOCH_3；设此时分解了 $CH_3COOC_2H_5$ 体积分数为 x，则剩下的 $CH_3COOC_2H_5$ 为 $(1-x)c_0$；则由二级反应公式为 $kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$ 和 $\frac{k_2 t}{k_2' t} = 2.8$ 得：

$$\frac{\frac{1}{10\% c_0} - \frac{1}{c_0}}{\frac{1}{(1-x)c'_0} - \frac{1}{c'_0}} = \frac{k_2 t}{k_2' t}$$

即

$$\frac{\frac{1}{10\%} - 1}{\frac{1}{1-x} - 1} = 2.8$$

那么 $x = 0.7627$，即 $CH_3COOC_2H_5$ 分解了 76.27%。

8. 设有一 n 级反应($n \neq 1$)，若反应物的起始浓度均为 a，证明其半衰期公式(式中 k 为速率常数)为 $t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)a^{n-1}k}$

【思路探索】 写出 n 级反应的动力学方程，然后进行积分变形，将 $t = t_{1/2}$ 时，反应物的浓度为起始浓度的一半，即 $x = 0.5a$，代入所变形得到的方程式，求解关于 $t_{1/2}$ 的一次方程，即可得证。

【证明过程】 根据题意得：

$$nA \xrightarrow{k} P$$

$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x

设 n 级反应的动力学方程为

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

方程两边取定积分得：

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^1 k dt$$

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt \text{(其中 } n \neq 1\text{)}$$

当 $x = 0.5a$ 时，$t = t_{\frac{1}{2}}$，那么上式变为

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-0.5a)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt_{\frac{1}{2}}$$

所以

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k(n-1)} \frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}}$$

9. 对反应 $2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$ 进行了研究，起始时 NO(g) 与 $H_2(g)$ 的物质的量相等。采用不同的起始压力 p_0，相应的有不同的半衰期。实验数据如下：

p_0/kPa	50.90	45.40	38.40	33.46	26.93
$t_{1/2}$/min	81	102	140	180	224

试求该反应的级数。

【思路探索】 利用半衰期法求反应级数，半衰期的表达式

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}}{a^{n-1}k(n-1)}=A\cdot a^{1-n}。$$

【解题过程】 根据题意用作图法：

由半衰期公式 $t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{k(n-1)}\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}}$ 变形得：$t_{\frac{1}{2}}=Aa^{1-n}$（其中 $A=\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}$）

上式两边取对数得：$\ln t_{1/2}=\ln A+(1-n)\ln a$

以 $\ln t_{1/2}$ 对 $\ln a$ 作图得出图形为一直线，又因其斜率为 $1-n=3.83$。

所以有 $n=2.83\approx 3$；即反应为 3 级反应。

10. 已知某反应的速率方程可表示为 $r=k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$，请根据下列实验数据，分别确定该反应物的级数 α、β、γ 的值和计算率常数 k。

$r/(10^{-5}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}})$	5.0	5.0	2.5	14.1
$[A]_0/(\mathrm{mol\cdot dm^{-2}})$	0.010	0.010	0.010	0.020
$[B]_0/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	0.005	0.005	0.010	0.005
$[C]_0/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	0.010	0.015	0.010	0.10

【解题过程】 根据题意得：

在不同浓度时，由反应速率方程 $r=[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$ 得：

当将 1、3 组数据代入反应速率方程 $r=[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$ 比较得：

$$\frac{2.5}{5.0}=\frac{0.010^\alpha\times 0.010^\beta}{0.010^\alpha\times 0.005^\beta}$$

即 $\frac{1}{2}=2^\beta$，故 $\beta=-1$。

当将 1、4 组数据代入反应速率方程 $r=[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$ 比较得：

$$\frac{14.1}{5.0}=\frac{0.020^\alpha}{0.010^\alpha}$$

即 $2.82=2^\alpha$，故 $\alpha=1.5$。

当将 1、2 数据代入反应速率方程 $r=[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$ 比较得

$$\frac{5.0}{5.0}=\frac{0.010^\alpha\times 0.005^\beta\times 0.015^\gamma}{0.010^\alpha\times 0.005^\beta\times 0.010^\gamma}$$

即 $1=1.5^\gamma$，所以 $\gamma=0$。

综上得 $r=k[A]^{1.5}[B]^{-1}[C]^0$。

所以 $k=\frac{r}{[A]^{1.5}[B]^{-1}}=\frac{5\times 10^{-5}}{0.01^{1.5}\times 0.005^{-1}}=2.5\times 10^{-4}\{(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{0.5}\mathrm{s^{-1}}\}$

11. 碳的放射性同位素 ^{14}C 在自然界树木中的分布基本保持为总碳量的 $1.10\times 10^{-13}\%$。某考古队在一山洞中发现一些古代木头燃烧的灰烬，经分析 ^{14}C 的含量为总碳量的 $9.87\times 10^{-14}\%$，已知 ^{14}C 的半衰期为 5 700 a，试计算这些灰烬距今约有多少年。

【解题过程】 根据题意得：由一级反应动力学公式 $k_1=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ 和 $t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}$ 得

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{t_{\frac{1}{2}}}{\ln 2}\times\ln\frac{a}{a-x}=\frac{5\ 700}{\ln 2}\times\ln\frac{1.10\times10^{-13}}{9.87\times10^{-14}}=888.5\ \text{a}$$

12. 某抗菌素在人体血液中的分解呈现简单级数的反应，如果给病人在上午8点注射一针抗菌素，然后在不同时刻 t 测定抗菌素在血液的质量浓度 ρ(单位以 $\text{mg}\cdot100\ \text{cm}^{-3}$ 表示)，得到如下数据：

t/h	4	8	12	16
$\rho/(\text{mg}\cdot100\text{cm}^{-3})$	0.480	0.326	0.222	0.151

(1) 试计算该分解反应的级数；

(2) 求反应的速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$；

(3) 若抗菌素在血液中浓度不低于 $0.37\ \text{mg}\cdot100\ \text{cm}^{-3}$ 才为有效，求应该注射第二针的时间。

【思路探索】 根据一级反应的特点，$\ln c$ 对 t 作图为直线，根据此点来判断是否为一级反应。

【解题过程】 根据题意

(1) 采用尝试法，设注射4小时后为起始时间，先根据公式 $\ln\frac{c_0}{c}=kt$ 得：

$$k_1=\frac{1}{t_1}\ln\frac{c_0}{c_1}=\left(\frac{1}{4}\times\ln\frac{0.480}{0.326}\right)\text{h}^{-1}=0.096\ 7\ \text{h}^{-1}$$

$$k_2=\frac{1}{t_2}\ln\frac{c_0}{c_2}=\left(\frac{1}{8}\times\ln\frac{0.480}{0.222}\right)\text{h}^{-1}=0.096\ 4\ \text{h}^{-1}$$

$$k_3=\frac{1}{t_3}\ln\frac{c_0}{c_3}=\left(\frac{1}{12}\times\ln\frac{0.480}{0.151}\right)\text{h}^{-1}=0.096\ 4\ \text{h}^{-1}$$

因为 $k_1\approx k_2\approx k_3$，所以该反应为一级反应。

(2) $\bar{k}=\frac{k_1+k_2+k_3}{3}=\left(\frac{0.096\ 7+0.096\ 4+0.096\ 4}{3}\right)\text{h}^{-1}=0.096\ 5\ \text{h}^{-1}$

$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k}=\left(\frac{\ln2}{0.096\ 5}\right)\text{h}=7.18\ \text{h}$

(4) 当 t 时间时，$c=0.37\ \text{mg}/100\ \text{cm}^3$，

所以有 $t=\frac{1}{k}\ln\frac{c_0}{c}=\left(\frac{1}{0.096\ 5}\times\ln\frac{0.480}{0.370}\right)\text{h}=2.70\ \text{h}$

$$t_{总}=2.70+4=6.70\ \text{h}$$

即在人打了第一针后经过6.70 h打第二针。

13. 在一抽空的刚性容器中，引入一定量纯气体A(g)，发生如下反应：

$$\text{A(g)}\longrightarrow\text{B(g)}+2\text{C(g)}$$

设反应能进行完全，在323 K恒温一定时间后开始计时，测定体系的总压随时间的变化情况，实验数据如下：

t/min	0	30	50	∞
$p_{总}$/kPa	53.33	73.33	80.00	106.66

求该反应的级数及速率常数。

【思路探索】 利用尝试法判断反应的级数。

【解题过程】 根据题意设 A 在 t 时刻的压力 p，那么根据反应平衡有

$$\begin{array}{llll} & A(g) \longrightarrow & B(g) \quad + & 2C(g) \\ t=0 & p_0 & p' & 2p' \\ t=t & p & (p_0-p)+p' & 2(p_0-p)+2p' \\ t=\infty & 0 & p_0+p' & 2p_0+2p' \end{array}$$

所以$\begin{cases} t=0 & p_{总}=p_0+p'+2p'=53.33\ \text{kPa}(1) \\ t=t & p_{总}=p+(p_0-p)+p'+2(p_0-p)+2p'=73.33\ \text{kPa}(2) \\ t=\infty & p_{总}=p_0+p'+2p_0+2p'=106.66\ \text{kPa}(3) \end{cases}$

(1)(3) 联立得 $p_0=26.67$ kPa

(2)(3) 联立得 $p=\dfrac{p_\infty-p_{总}}{2}$

当 $t=30$ min 时，$p=16.67$ kPa，$p_{总}=73.33$ kPa

当 $t=50$ min 时，$p=13.33$ kPa，$p_{总}=80.00$ kPa

对上面得结果尝试采用二级反应动力学方程$\dfrac{1}{p}-\dfrac{1}{p_0}=k_pt$，即有：

$$k_{p,1}=\frac{1}{30}\times\left(\frac{1}{16.67}-\frac{1}{26.67}\right)\text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}=7.50\times10^{-4}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$k_{p,2}=\frac{1}{50}\times\left(\frac{1}{13.33}-\frac{1}{26.67}\right)\text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}=7.50\times10^{-4}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

因为 $k_{p,1}=k_{p,2}$

所以该反应确实为二级反应，即有 $k_p=7.5\times10^{-4}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

14. 反应$[Co(NH_3)_2F]^{2+}+H_2O\xrightarrow{H^+}[Co(NH_3)_3H_2O]^{3+}+F^-$ 是一个酸催化反应，若反应的速率方程为 $r=k[Co(NH_3)_3F^{2+}]^\alpha[H^+]^\beta$，在指定温度和起始浓度条件下，络合物反应掉$\dfrac{1}{2}$ 和$\dfrac{3}{4}$ 所用的时间分别为 $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$，实验数据如下：

实验编号	$\dfrac{[Co(NH_3)_2F^{2+}]_0}{mol\cdot dm^{-3}}$	$\dfrac{[H^+]_3}{mol\cdot dm^{-3}}$	T/K	$t_{1/2}$/h	$t_{3/4}$ h
1	0.10	0.01	298	1.0	2.0
2	0.20	0.02	298	0.5	1.0
3	0.10	0.01	308	0.5	1.0

试根据实验数据求：

(1) 反应的级数 α 和 β 的值；

(2) 不同温度时的反应速率常数 k 值；

(3) 反应实验活化能 E 值。

【解题过程】 (1) 观察表格中的数据可以看出：$t_{1/2}=2t_{3/4}$，由此可以看出此反应

为一级反应,则 $\alpha=1$。

因为在此反应中$[H^+]$是催化剂,所以$[H^+]$的浓度不变,则反应速率方程可以表示成

$$r=k[Co(NH_3)_3F^{2+}]^{\alpha}[H^+]^{\beta}=k'[Co(NH_3)_3F^{2+}]^{\alpha}\quad (k'=k[H^+]^{\beta})$$

所以 $r=k'[Co(NH_3)_5F^{2+}]=k[Co(NH_3)_5F^{2+}][H^+]^{\beta}$

因为 k' 与 t 反应时间成反比,与反应速率 r 成正比,那么有

$$\frac{k_2'}{k_1'}=\frac{k_2[H^+]^{\beta}}{k_1[H^+]^{\beta}}=\frac{(t_{\frac{1}{2}})_1}{(t_{\frac{1}{2}})_2}=\frac{1}{0.5}=2$$

$$\beta=1$$

所以 $$r=k[Co(NH_3)_3F^{2+}][H^+]$$

(2) 根据一级反应动力学方程得 $k_1=\dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[H^+]}$ 得

当 $k(298\ \mathrm{K})=\dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[H^+]}=\left(\dfrac{\ln 2}{1.0\times 0.01}\right)\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}=69.3\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$

$k(308\ \mathrm{K})=\dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[H^+]}=\left(\dfrac{\ln 2}{0.5\times 0.01}\right)\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}=138.6\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$

(3) $E_a=\ln\dfrac{k_2}{k_1}\dfrac{T_1T_2R}{T_2-T}=\ln\dfrac{138.63}{69.31}\times\dfrac{298\times 308\times 8.314}{308-298}=52.89\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

15. 当 I_2 作为催化剂时,氯苯(C_6H_5Cl)与 Cl_2 在 CS_2(l) 溶液中发生如下的平行反应(均为二级反应):

$$C_6H_5Cl+Cl_2\begin{cases}\xrightarrow{k_1} o\text{-}C_6H_4Cl_2+HCl\\ \xrightarrow[k_2]{} p\text{-}C_6H_4Cl_2+HCl\end{cases}$$

设在温度和 I_2 的浓度一定时,C_6H_5Cl 及 Cl_2 在 CS_2(l) 溶液中的起始浓度均为 $0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,30 min后有15%的 C_6H_5Cl 转变为 $o-C_6H_4Cl_2$,有25%的 C_6H_5Cl 转变为 $p-C_6H_4Cl_2$,试计算两个速率常数 k_1 和 k_2。

【思路探索】 根据平行反应的两个特点,$\dfrac{dx}{dt}=(k_1+k_2)(a-x)^2$,$\dfrac{c_1}{c_2}=\dfrac{k_1}{k_2}$ 二者联立便可求解。

【解题过程】 此反应为平行反应,总反应速率为两个平行反应的速率之和

$$r=\frac{dx}{dt}=\frac{dx_1}{dt}+\frac{dx_2}{dt}=k_1(a-x)^2+k_2(a-x)^2=(k_1+k_2)(a-x)^2$$

即 $$\frac{dx}{(a-x)^2}=(k_1+k_2)dt$$

两边积分得 $\displaystyle\int_0^x\frac{dx}{(a-x)^2}=k\int_0^t dt$(其中 $k=k_1+k_2$)

$$k=\frac{1}{t}\times\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)=\frac{1}{30}\times\left(\frac{1}{0.5-0.2}-\frac{1}{0.5}\right)$$
$$=0.044(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\ \mathrm{min^{-1}}$$

又因为 $$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x_1}{x_2}=\frac{0.075}{0.125}=0.6$$

上式与 $k = k_1 + k_2 = 0.044(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}\ \text{min}^{-1}$ 联解得

$$k_1 = 1.65 \times 10^{-2}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 2.75 \times 10^{-2}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

16. 有正逆反应均为一级的对峙反应：$\text{D-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{L-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Br}$，正，逆反应的半衰期均为 $t_{1/2} = 10\ \text{min}$。若起始时 $\text{D-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$ 的物质的量为 1.0 mol，试计算在 10 min 后，生成 $\text{L-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$ 的量。

【思路探索】 对 $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}$ 求积分推得 x(其中 $k_1 = k_{-1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$)。

【解题过程】 根据一级对峙反应公式 $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$ 和 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{k_{-1}}$ 得

$$k_1 = k_{-1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10} = 0.069\ 31\ \text{min}^{-1}$$

对 $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$ 两边积分得

$$\int_0^t dt = \int_0^x \frac{1}{[k_1(a-x) - k_{-1}x]} dx$$

$$\int_0^t dt = \int_0^x \frac{1}{[0.069\ 31(1-x) - 0.069\ 31x]} dx$$

$$x = \frac{1}{2} \times \left(1 - \frac{1}{e^{2\times 0.069\ 31\times 10}}\right) = 0.037\ 5\ \text{mol}$$

17. 某反应在 300 K 时进行，完成 40% 需时 24 min。如果保持其他条件不变，在 340 K 时进行，同样完成 40%，需时 6.4 min，求该反应的实验活化能。

【解题过程】 根据 Arrhenius 经验式 $E_a = RT^2\left(\frac{d\ln k}{dT}\right)$ 的积分式可得：

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

又因为在同一反应中，当初始浓度和反应程度都相同时有

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{6.4}{24}$$

所以有 $\ln\frac{6.4\ \text{min}}{24\ \text{min}} = \frac{E_a}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{340\ \text{K}} - \frac{1}{300\ \text{K}}\right)$

$$E_a = 28.02\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. $N_2O(g)$ 的热分解反应为 $2N_2O(g) = 2N_2(g) + O_2(g)$，在一定温度下，反应的半衰期与初始压力成反比。在 970 K 时，$N_2O(g)$ 的初始压力为 39.2 kPa，测得半衰期为 212 s。

(1) 判断该反应的级数。

(2) 计算两个温度下的速率常数。

(3) 求反应的实验活化能。

(4) 在 1 030 K，当 $N_2O(g)$ 的初始压力为 53.3 kPa 时，计算总压达到 64.0 kPa 所需的时间。

【解题过程】 (1) 由条件反应的半衰期与初始压力成反比知其为二级反应。

(2) 二级反应动力学的半衰期 $k_2 = \frac{1}{pt_{\frac{1}{2}}}$

$$k_2(970\ \text{K}) = \frac{1}{pt_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{39.2\times 1\,529} = 1.67\times 10^{-5}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_2(1\,030\ \text{K}) = \frac{1}{pt_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{48.0\times 212} = 9.83\times 10^{-5}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(3) $E_a = \ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T} = \ln\frac{9.83\times 10^{-5}}{1.67\times 10^{-5}}\times\frac{1\,030\times 970\times 8.314}{1\,030-970} = 245.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(4) $2N_2O(g) = 2N_2(g) + O_2(g)$

$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p	p_0-p	$\frac{1}{2}(p_0-p)$

因为 $p_{总} = \frac{3}{2}p_0 - \frac{1}{2}p = 64.0\ \text{kPa}$，且 $p_0 = 53.3\ \text{kPa}$

所以 $p = 31.9\ \text{kPa}$

由二级反应动力学方程得 $\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = k_p t$ 得

$$t = \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right)\frac{1}{k_p} = \left(\frac{1}{31.9} - \frac{1}{53.3}\right)\times\frac{1}{9.827\times 10^{-5}} = 128\ \text{s}$$

19. 某一气相反应 $A(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g) + C(g)$，已知在 298 K 时，$k_1 = 0.21\ \text{s}^{-1}$，$k_{-2} = 5\times 10^{-9}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，当温度由 298 K 升到 310 K 时，其 k_1 和 k_{-2} 的值均增加 1 倍，试求：

(1) 298 K 时的反应平衡常数 K_p。

(2) 正、逆反应的实验活化能 E_a。

(3) 298 K 反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$。

(4) 在 298 K 时，A 的起始压力为 100 kPa，若使总压力达到 152 kPa 时，所需的时间。

【思路探索】 根据平衡常数 K_p，阿累尼乌斯经验式 $\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$ 及对峙反应速率方程 $r = \frac{dp}{dt} = k_1(p_0 - p) - k_2 p^2$ 推导变形可求解。

【解题过程】 依题意得

(1) $K_p = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{0.21\ \text{s}^{-1}}{5\times 10^{-9}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}} = 4.2\times 10^7\ \text{Pa}$

(2) 由阿累尼乌斯公式得：

$$E_a = \ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T} = \ln 2\times\frac{298\times 310\times 8.314}{310-298} = 44.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

升高温度时 k_1、k_2 变化值相同，说明正、逆反应的活化能相同，$E_{a,正} = E_{a,逆} = E_a$

(3) 因为升高温度时 k_1、k_2 变化值相同

所以 $\frac{d\ln k_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} = 0$，$\Delta_r H_m = 0$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m + \sum_B \nu_B(g)RT$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m - \sum_B \nu_B(g)RT = -RT = (-8.314\times 298)\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$= -2.48\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(4)
$$\mathrm{A(g)} \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B(g)} + \mathrm{C(g)}$$

$$t=0 \qquad p_0 \qquad 0 \qquad 0$$

$$t=t \qquad p_0 - p \qquad p \qquad p$$

$$p_{总} = p_0 - p + p + p = p_0 + p = 100 + p = 152\ \mathrm{kPa}$$

则
$$p = 52\ \mathrm{kPa}$$

$$\frac{dp}{dt} = k_1(p_0 - p) - k_{-2}p^2 \approx k_1(p_0 - p) \quad (因\ k_{-2} \leqslant k_1)$$

上式两边积分得

$$\int_0^p \frac{dp}{p_0 - p} = k_1\int_0^t dt$$

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{p_0}{p_0 - p} = \left(\frac{1}{0.21}\times\ln\frac{100}{48}\right)\mathrm{s} = 3.5\ \mathrm{s}$$

20. 某溶液中含有 NaOH 及 $CH_3COOC_2H_5$，浓度均为 0.01 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。在 298 K 时，反应经 10 min 有 39% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解，而在 308 K 时，反应 10 min 有 55% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解。该反应速率方程为 $r = k[\mathrm{NaOH}][CH_3COOC_2H_5]$。

试计算：

(1)298 K 和 308 K 时反应的速率常数。

(2)288 K 时，反应 10 min，$CH_3COOC_2H_5$ 分解的分数。

(3)293 K 时，若有 50% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解，所需的时间。

【思路探索】 根据阿累尼乌斯经验式可变形可得到 $\ln\frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$，根据二级动力学反应 $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ 及已知条件中可推得 $\frac{k_2}{k_1}$，进而求得 E_a，以便进一步求解。

【解题过程】 (1) 由二级反应动力学方程 $\frac{y}{1-y} = kta$ 得

$$k_1(298\ \mathrm{K}) = \frac{1}{ta}\frac{y}{1-y} = \frac{1}{10\times 0.01}\times\frac{39\%}{1-39\%} = 6.39\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$$

$$k_2(308\ \mathrm{K}) = \frac{1}{ta}\frac{y}{1-y} = \frac{1}{10\times 0.01}\times\frac{55\%}{1-55\%} = 12.22\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$$

(2) 由阿累尼乌斯公式得：

$$E_a = \ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2 - T} = \ln\frac{12.22}{6.393}\times\frac{308\times 298\times 8.314}{308-298} = 49\ 438\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

同样因为
$$49\ 438 = \ln\frac{k_3(288\ \mathrm{K})}{6.393}\frac{298\times 288\times 8.314}{298-288}$$

所以
$$k_3 = 3.197$$

所以由二级反应动力学方程$\frac{1}{a}-\frac{1}{ax}=kt$得

$$\frac{1}{0.01-0.01x}-\frac{1}{0.01}=3.197\times10$$

则 $$x=24.2\%$$

(3) 由阿累尼乌斯公式 $E_a=\ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T}$ 得：

因为 $$49\,438=\ln\frac{k_4(293\text{ K})}{6.393}\frac{293\times288\times8.314}{293-288}$$

所以 $$k_4=4.548$$

所以 $$t_{1/2}=\frac{1}{ak(293\text{ K})}=\frac{1}{0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times4.55(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}$$
$$=22.0\text{ min}$$

21. 在 673 K 时，设反应 $NO_2(g)=\!=\!=NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 可以进行完全，设产物对反应速率无影响，经实验证明该反应是二级反应，速率方程可表示为 $-\frac{d[NO_2]}{dt}=k[NO_2]^2$，速率常数 k 与反应温度 T 之间的关系为

$$\ln\frac{k}{(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})\cdot\text{s}^{-1}}=-\frac{12\,886.7}{T/\text{K}}+20.27$$

试计算：

(1) 该反应的指前因子 A 及实验活化能 E_a。

(2) 若在 673 K 时，将 $NO_2(g)$ 通入反应器，使其压力为 26.66 kPa，发生上述反应，当反应器中的压力达到 32.0 kPa 时所需的时间（设气体为理想气体）。

【解题过程】 (1) 对 $\ln\frac{k}{(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}=-\frac{12\,886.7}{T/\text{K}}+20.27$ 变形，得

$$\exp\left[\ln\frac{k}{(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}\right]=\exp\left(-\frac{12\,886.7}{T/\text{K}}+20.27\right)$$

$$k=\exp\left(\frac{-12\,886.7}{T}\right)\times\exp(20.27)$$

对照 Arrhenius 经验式为 $k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

则有 $$A=\exp(20.27)=6.355\times10^8$$
$$E_a=12\,886.7\times8.314=107.1\text{ kJ}$$

(2) 所以 $k(673\text{ K})=\exp\left(-\frac{12\,886.7}{673}+20.27\right)=3.071\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

$$NO_2(g)\xrightarrow{k}NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p_0-p	p	$\frac{1}{2}p$

$$p_{总}=p_0-p+p+0.5p$$

$$p=(p_{总}-p_0)\times 2=(32-26.66)\times 2=10.68\ \text{kPa}$$
$$p_{NO_2}=26.66-10.68=15.98\ \text{kPa}$$

又由二级反应动力学方程 $\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}\right)RT=kt$ 得

$$t=\frac{\left(\frac{1}{15.98}-\frac{1}{26.66}\right)\times 8.314\times 673}{3.071}=45.67\ \text{s}$$

22. $N_2O(g)$ 的热分解反应为 $2N_2O\xrightarrow{k}2N_2(g)+O_2(g)$，从实验测出不同反应温度时，各个起始压力为 p_0 与半衰期 $t_{1/2}$ 的值如下：

实验次数	T/K	p_a/kPa	$t_{1/2}$/s
1	967	156.80	380
2	967	39.20	1 520
3	1 030	7.07	1 440
4	1 030	48.00	212

试求：

(1) 反应级数和不同温度下的速率常数；

(2) 反应的实验活化能 E_a；

(3) 若 1 030 K 时，$N_2O(g)$ 的起始压力为 54.00 kPa，当压力达到 64.00 kPa 时所需的时间。

【思路探索】 根据半衰期法确定反应的级数；利用半衰期公式求解两温度下的速率常数；由阿累尼乌斯方程变形求解反应的活化能 E_a；利用求得的反应级数速率公式求压力达 64.00 kPa 所需要的时间。

【解题过程】 采用半衰期法确定反应级数，由公式 $n=1+\dfrac{\lg\frac{t_{1/2}}{t_{1/2}'}}{\ln\left(\frac{a'}{a}\right)}$ 得：

$$n(1\ 030\ \text{K})=1+\frac{\lg\left(\frac{212}{1\ 440}\right)}{\lg\left(\frac{7.066}{47.996}\right)}\approx 2$$

$$n(967\ \text{K})=1+\frac{\lg\left(\frac{1\ 520}{380}\right)}{\lg\left(\frac{156.787}{39.197}\right)}\approx 2$$

综上可知反应级数 $n=2$

由二级反应半衰期公式 $t_{1/2}=\dfrac{1}{p_0k_p}$ 得

$$k_p(967\ \text{K})=\frac{1}{p_0t_{1/2}}=\frac{1}{380\times 156.787}=1.678\times 10^{-5}\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_p(967\ \text{K})'=\frac{1}{p_0t_{1/2}}=\frac{1}{1520\times 39.179}=1.679\times 10^{-5}\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_p(1\,030\ \mathrm{K})=\frac{1}{p_0t_{1/2}}=\frac{1}{7.066\times1440}=9.828\times10^{-5}\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}$$

$$k_p(1\,030\ \mathrm{K})'=\frac{1}{p_0t_{1/2}}=\frac{1}{47.996\times212}=9.828\times10^{-5}\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}$$

所以$\overline{k_p}(967\ \mathrm{K})=1.679\times10^{-5}(\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$

$$\overline{k_p}(1\,030\ \mathrm{K})=9.828\times10^{-5}\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}$$

(2) 由阿累尼乌斯公式 $\ln\dfrac{k_2}{k_1}=\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$得:

$$\ln\frac{k(1\,030\ \mathrm{K})}{k(967\ \mathrm{K})}=\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{967\ \mathrm{K}}-\frac{1}{1\,030\ \mathrm{K}}\right)$$

$$=\ln\frac{9.82\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}}{1.68\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}}$$

$$E_a=232.08\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) 设 t 时刻时 $p_{N_2O}=p$,则总压为 $p+p_0-p+0.5(p_0-p)=p_{总}$

所以 $p=(1.5\,p_0-p_{总})\times2=(1.5\times54-64)\times2=34\ \mathrm{kPa}$

又根据二级反应动力学方程$\left(\dfrac{1}{p}-\dfrac{1}{p_0}\right)=kt$

有 $t=\dfrac{1}{k'}\left(\dfrac{1}{p}-\dfrac{1}{p_0}\right)$

$$=\frac{1}{9.82\times10^{-3}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}}\left(\frac{1}{34.00\ \mathrm{kPa}}-\frac{1}{54.00\ \mathrm{kPa}}\right)=110.93\ \mathrm{s}$$

23. 某溶液的反应 A+B⟶P,当 A 和 B 的起始浓度为$[A]_0=1\times10^{-4}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,$[B]_0=0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时,实验测得不同温度下吸光度随时间的变化如下表:

t/min	0	57	130	∞
298 K 时 A 的吸光度	1.39	1.030	0.706	0.100
308K 时 B 吸光度	1.460	0.542	0.210	0.110

当固定$[A]_0=1\times10^{-4}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,改变$[B]_0$时,实验测得在 298 K 时,$t_{1/2}$ 随$[B]_0$的变化如下表:

$[B]_0/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	0.01	0.02
$t_{1/2}$/s	120	30

设速率方程为 $r=k[A]^\alpha[B]^\beta$,试计算 α、β 速率常数和实验活化能 E_a。

【解题过程】 根据题意有 A 和 B 的起始浓度可以看出,B 显然大大过量。

则有 $r=k[A]^\alpha[B]^\beta=k'[A]^\beta$(其中 $k'=k[B]^\beta$

假设对于 A 为一级反应,根据一级反应定积分式有

$$k'=\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0-[A]_\infty}{[A]_t-[A]_\infty}$$

$$k'_1(298\ \mathrm{K})=\frac{1}{57\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.390-0.100}{1.030-0.100}=5.74\times10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$k'_2(298\ \mathrm{K}) = \frac{1}{130\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.390-0.100}{0.706-0.100} = 5.81\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$\overline{k'}(298\ \mathrm{K}) = 5.78\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$$

同理 $$k'_1(308\ \mathrm{K}) = \frac{1}{57\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.460-0.110}{0.542-0.110} = 0.020\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$k'_2(308\ \mathrm{K}) = \frac{1}{130\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.460-0.110}{0.210-0.110} = 0.020\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$\overline{k'}(308\ \mathrm{K}) = 0.020\ \mathrm{min}^{-1}$$

由 298 K 和 308 K 的反应速率 k 值可以看出其是一常数，所以有 $a = 1$。

因为 $$k' = k[\mathrm{B}]^{\beta}$$

所以 $$k(298\ \mathrm{K}) = \frac{\overline{k'}(298\ \mathrm{K})}{[\mathrm{B}]_0^2} = \frac{5.78\times10^{-3}\mathrm{min}^{-1}}{(0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^2} = 57.80(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-2}\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

$$k(308\ \mathrm{K}) = \frac{\overline{k'}(308\ \mathrm{K})}{[\mathrm{B}]_0^2} = \frac{0.020\ \mathrm{min}^{-1}}{(0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^2} = 200.0(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-2}\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

由阿累尼乌斯公式 $E_a = \ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T_1}$

有 $E_a = \ln\frac{k(308\ \mathrm{K})}{k(298\ \mathrm{K})}\frac{T_1T_2R}{T_2-T} = \ln\frac{200}{57.8}\times\frac{298\times308\times8.314}{308-298} = 94.72\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

24. 通过测量系统的电导率可以跟踪如下反应：

$$CH_3CONH_2 + HCl + H_2O = CH_2COOH + NH_4Cl$$

在 63 ℃ 时，混合等体积的浓度为 $2.0\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 CH_3CONH_2 和 HCl 的溶液后，在不同时刻观测到下列电导率数据：

t/min	0	13	34	50
$k/(\mathrm{S\cdot m^{-1}})$	40.9	37.4	33.3	31.0

已知该温度时，各离子的摩尔电导率分别为 $\Lambda_m(H^+) = 0.051\ 5\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，$\Lambda_m(Cl^-) = 0.013\ 3\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ 和 $\Lambda_m(NH_4^+) = 0.013\ 7\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，不考虑非理想性的影响，确定反应级数并计算反应速率常数的值。

【解题过程】 根据题意有

$$t = 0\ 时，k_0 = k_{H^+,0} + k_{Cl^-,0} = 40.9\ \mathrm{S\cdot m^{-1}};$$

$$\Lambda_{m,0} = \Lambda_m(H^+) + \Lambda_m(Cl^-) = 0.051\ 5 + 0.013\ 3 = 0.064\ 8$$

$$t = \infty\ 时，k_\infty = k_{NH_4^+,\infty} + K_{Cl^-,\infty}$$

$$\Lambda_{m,\infty} = \Lambda_m(NH_4^+) + \Lambda_m(Cl^-) = 0.013\ 7 + 0.013\ 3 = 0.0270$$

当浓度相同时，系统的 k 与 Λ_m 成正比，则有

$$\frac{k_0}{k_\infty} = \frac{\Lambda_{m,0}}{\Lambda_{m,\infty}} = \frac{0.064\ 8}{0.027\ 0} = 2.40$$

所以 $$k_\infty = \frac{40.9}{2.40} = 17.0$$

$$\frac{c_0}{c_t}=\frac{k_0-k_\infty}{k_t-k_\infty}$$

$$\frac{c_0}{c_{t=13\ \mathrm{min}}}=\frac{40.9-17.0}{37.4-17.0}=1.172$$

$$\frac{c_0}{c_{t=34\ \mathrm{min}}}=\frac{40.9-17.0}{33.3-17.0}=1.466$$

$$\frac{c_0}{c_{t=50\ \mathrm{min}}}=\frac{40.9-17.0}{31.0-17.0}=1.707$$

假设其为二级反应，对二级反应动力学方程 $kta=\frac{x}{a-x}$ 变形得

$$kc_0=\frac{1}{t}\left(\frac{c_0}{c}-1\right)$$

$$kc_0=\frac{1}{13}\times(1.172-1)=0.01323\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$kc_0=\frac{1}{34}\times(1.466-1)=0.01371\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$kc_0=\frac{1}{50}\times(1.707-1)=0.01414\ \mathrm{min}^{-1}$$

kc_0 值基本是一个常数，可认为此反应为二级反应。

$$\overline{kc_0}=0.0137\ \mathrm{min}^{-1}$$

所以 $k=\frac{0.0137}{c_0}=\frac{0.0137}{1.0}\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$

$=0.0137\ \mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{dm}^3\cdot\mathrm{min}^{-1}$

25. 设有一反应 $2A(g)+B(g)\longrightarrow G(g)+H(s)$ 在某恒温密闭容器中进行，开始时A和B的物质的量之比为2∶1，起始总压为3.0 kPa，在400 K时，60 s后容器中的总压力为2.0 kPa，设该反应的速率方程为 $-\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}=k_p p_A^{3/2}p_B^{1/2}$，实验活化能为 $E_a=100\ \mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$。试求：

(1) 在400 K时，150 s后容器中B的分压；

(2) 在500 K时，重复上述实验，50 s后B的分压。

第11章

【思路探索】 利用理想气体的状态方程 $pV=nRT$，二级反应动力学公式 $\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}=k't$ 以及阿累尼乌斯经验式 $E_a=\ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 (1) 由理想气体方程得：

$$\frac{p_A}{p_B}=\frac{n_ART}{V}:\frac{n_BRT}{V}=\frac{n_A}{n_B}=\frac{2}{1}$$

$$-\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}=k_p(2p_B)^{3/2}p_B^{1/2}=k'p_B^2(k'=2^{1/2}k_p)$$

两边取定积分得：$k'=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_B}-\frac{1}{p_{B,0}}\right)$

$$2A(g)+B(g)\longrightarrow G(g)+H(s)$$

$t=0$	$2p_{B,0}$	$p_{B,0}$	0	0	$p_{总,0}=3p_{B,0}$
$t=t$	$2p_B$	p_B	$p_{B,0}-p_B$	0	$p_{总}=p_{B,0}+2p_B$

当 $t=60$ s 时，$p_{B,0}=\frac{1}{3}p_{总,0}=1.0\ \text{kPa}$，$p_B=\frac{1}{2}(p_{总}-p_{B,0})=0.5\ \text{kPa}$，则

$$k'=\frac{1}{60}\times\left(\frac{1}{0.5}-1\right)\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}=0.016\ 7\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

当 $t=150$ s 时

$$\frac{1}{p_B}=\frac{1}{p_{B,0}}+tk'=(1+150\times0.016\ 7)\text{kPa}^{-1}=3.505\ \text{kPa}^{-1}$$

解得 $$p_B=0.285\ \text{kPa}$$

(2) 由阿累尼乌斯公式 $E_a=\ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T}$

有 $$100\ 000=\ln\frac{k''}{0.0167}\times\frac{400\times500\times8.314}{400-500}$$

所以 $$k''=6.832(\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}$$

$$\frac{1}{p_B}=\frac{1}{p_{B,0}}+tk''=(1+50\times6.832)\text{kPa}^{-1}=342.6\ \text{kPa}^{-1}$$

$$p_B=2.92\ \text{Pa}$$

26. 气相反应合成 HBr，$H_2(g)+Br_2(g)═══2HBr(g)$，其反应历程为

① $Br_2+M\xrightarrow{k_1}2Br\cdot+M$

② $Br\cdot+H_2\xrightarrow{k_2}HBr+H\cdot$

③ $H\cdot+Br_2\xrightarrow{k_3}HBr+Br\cdot$

④ $H\cdot+HBr\xrightarrow{k_4}H_2+Br\cdot$

⑤ $Br\cdot+Br\cdot+M\xrightarrow{k_5}Br_2+M$

(1) 试推导 HBr 生成反应的速率方程；

(2) 已知键能数据如下，估算各基元反应的活化能。

化学键	Br－Br	H－Br	H－H
$\varepsilon/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	192	364	435

【思路探索】 根据题给的反应方程，利用稳态近似法求解。

【解题过程】 由题意得：

(1) $$\frac{d[HBr]}{dt}=k_2[Br\cdot][H_2]+k_3[H\cdot][Br_2]-k_4[H\cdot][HBr] \qquad (a)$$

由于上式中的自由基的浓度[Br·][H·]在反应过程中不能直接测定，所以可以用稳态法求出它们与反应物浓度[Br²]之间关系：

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt}=2k_1[Br_2][M]-k_2[Br\cdot][H_2]+k_3[H\cdot][Br_2]$$

$$+k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]-2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]=0 \tag{b}$$

$$\frac{\text{d}[\text{H}\cdot]}{\text{d}t}=k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]-k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2]-k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]=0 \tag{c}$$

$$k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]=k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2]+k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] \tag{d}$$

$$[\text{H}\cdot]=\frac{k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2]+k_4[\text{HBr}]} \tag{e}$$

(b) 和(d) 联解得:

$$2k_1[\text{Br}_2][\text{M}]-2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]=0$$

$$[\text{Br}\cdot]=\left(\frac{k_1}{k_5}[\text{Br}_2]\right)^{1/2} \tag{f}$$

把(f) 代入(c) 得

$$[\text{H}\cdot]=\frac{k_2[\text{H}_2]\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2]+k_4[\text{HBr}]} \tag{g}$$

(a)(d)(f)(g) 联解得

$$\frac{\text{d}[\text{HBr}]}{\text{d}t}=2k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2]=2k_3k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}\frac{[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2]+k_4[\text{HBr}]}[\text{Br}_2]$$

$$=2k_2\left(\frac{k_2}{k_5}\right)^{1/2}\frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+\frac{k_0[\text{HBr}]}{k_2[\text{Br}_2]}}=\frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1+k'\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

其中 $k=2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$, $k'=\frac{k_4}{k_3}$。

(2) 根据基元反应活化能的估算规则有

$$E_{a,1}=E_{\text{Br-Hr}}=192\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,2}=E_{\text{H-H}}\times5.5\%=435\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times5.5\%=24\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,3}=E_{\text{Br-Br}}\times5.5\%=192\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times5.5\%=11\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,4}=E_{\text{H-Br}}\times5.5\%=364\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times5.5\%=20\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,5}=0$$

27. 反应 OCl^-+I^- ═══ OI^-+Cl^- 的可能机理如下:

(1) $\text{OCl}^-+\text{H}_2\text{O}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\text{HOCl}+\text{OH}^-$ 快速平衡($K=k_1/k_{-1}$)

(2) $\text{HOCl}+\text{I}^-\xrightarrow{k_2}\text{HOI}+\text{Cl}^-$ 决速步

(3) $\text{OH}^-+\text{HOI}\xrightarrow{k_3}\text{H}_2\text{O}+\text{OI}^-$ 快速反应

试推导出反应的速率方程,并求表观活化能与各基元反应活化能之间的关系。

【解题过程】 当反应达到平衡时:$k_1[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]=k_{-1}[\text{HOCl}][\text{OH}^-]$

$$[\text{HOCl}]=\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$$

又速率方程可以设为 $\frac{\text{d}[\text{Cl}^-]}{\text{d}t}=k_2[\text{HOCl}][\text{I}^-]$

因为水为溶剂,OH^- 为催化剂,两者浓度可视为常数。

所以有$\frac{d[Cl^-]}{dt}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[H_2O]}{[OH^-]}[OCl^-][I^-]=k[OCl^-][I^-]$

$\left(\text{其中 } k=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[H_2O]}{k_{-1}[OH^-]}\right)$

因为$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$所以表观活化能与各基元反应活化能关系为

$$E_a=E_{a,2}+E_{a,1}-E_{a,-1}$$

28. 反应 $A(g)+2B(g)\longrightarrow\frac{1}{2}C(g)+D(g)$ 在一密闭容器中进行，假设速率方程的形式为 $r=k_pp_A^\alpha p_B^\beta$，实验发现，(1) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0=26.664\ kPa$，$p_B^0=106.66\ kPa$ 时，反应中 $\ln p_A$ 随时间的变化率与 p_A 无关；(2) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0=53.328\ kPa$，$p_B^0=106.66\ kPa$ 时，反应在的 r/p_A^2 为常数，并测得 500 K 和 510 K 时，该常数分别为 $1.974\times10^{-3}(kPa\cdot min)^{-1}$ 和 $3.948\times10^{-3}(kPa\cdot min)^{-1}$，试确定：

(1) 速率方程中的 α 和 β 的值；

(2) 反应在 500 K 时的速率常数；

(3) 反应的活化能。

【思路探索】 根据题给的已知条件对速率方程变形以满足条件，从而推得 α、β 和 k；利用阿累尼乌斯公式变形可直接求解。

【解题过程】 根据题意有：

(1) 当 $p_A^0=26.664\ kPa$，$p_B^0=106.66\ kPa$ 时，B 是过量的，p_B 可视为常数，故

$$r=-\frac{dp_A}{dt}=k_pp_A^\alpha p_B^\beta\approx k'p_A^\alpha$$

又
$$d\ln p_A=\frac{dp_A}{p_A},dp_A=p_Ad\ln p_A$$

则
$$\frac{d\ln p_A}{dt}=\frac{1}{p_A}\frac{dp_A}{dt}=-k'\frac{p_A^\alpha}{p_A}$$

反应中 $\ln p_A$ 随时间的变化率与 p_A 无关，即$\frac{d\ln p_A}{dt}$与 p_A 无关，所以

$$\frac{p_A^\alpha}{p_A}=1,\alpha=1$$

设任一时刻产物 D(g) 的分压为 p，则

$$p_A=p_A^0-p,p_B=p_B^0-2p$$

当 $p_A^0=53.328\ kPa$，$p_B^0=106.66\ kPa$ 时

$$\frac{r}{p_A^2}=\frac{kp_Ap_B^\beta}{p_A^2}=k\frac{(106.66\ kPa-2p)^\beta}{53.328\ kPa-p}=2^\beta k\frac{(53.33\ kPa-p)^\beta}{53.328\ kPa-p}$$

因为此时 r/p_A^2 为常数，则

$$\frac{(53.33\ kPa-p)^\beta}{53.328\ kPa-p}=1,\beta=1$$

(2) 在 500 K 时有

$$\frac{r}{p_A^2}=\frac{kp_Ap_B}{p_A^2}=k\frac{106.66\ kPa-2p}{53.328\ kPa-p}=2k=1.974\times10^{-3}(kPa\cdot min)^{-1}$$

$$k(500\ \mathrm{K}) = 9.87 \times 10^{-4}(\mathrm{kPa \cdot min})^{-1}$$

同理可得 $k(510\mathrm{K}) = 1.974 \times 10^{-3}(\mathrm{kPa \cdot min})^{-1}$

(3) 由阿累尼乌斯公式 $E_a = \ln \frac{k_2}{k_1} \frac{T_1 T_2 R}{T_2 - T}$

有 $E_a = \ln \frac{k(510\ \mathrm{K}) T_1 T_2 R}{k(500\ \mathrm{K}) T_2 - T} = \ln \frac{1.974 \times 10^{-3}}{9.89 \times 10^{-4}} \times \frac{500 \times 510 \times 8.314}{510 - 500}$

$= 147\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

29. 反应 $2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$ 的速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}p_{N_2O}}{\mathrm{d}t} = k_p p_{NO}^2 p_{H_2}$$

反应在恒温、恒容的条件下进行地，测得实验数据如下：

实验号	p_{NO}^0/kPa	$p_{H_2}^0$/kPa	$t_{1/2}$/s	T/K
1	80.0	1.33	19.2	1 093
2	80.0	2.66	?	1 093
3	1.33	80.0	830	1 093
4	2.66	80.0	?	1 093
5	80.0	1.33	10	1 113

(1) 求所缺的半衰期数据；

(2) 求 1 093 K 时的速率常数 k_p；

(3) 求反应的活化能 E_a；

(4) 提出一个只涉及双分子步骤的反应机理，由此机理可得上述规律；

(5) 如果 1 093 K 时，$p_{NO}^0 = 2.66$ kPa，$p_{H_2}^0 = 1.33$ kPa，求该反应的半衰期。

【思路探索】 根据已知条件近似认为一级或二级反应，再依据各级反应的特点进行求解。

【解题过程】 依题意得：(1) 实验 1,2 中，NO(g) 是大大过量的，反应速率方程可以简化为：

$$\frac{\mathrm{d}p_{N_2O}}{\mathrm{d}t} = k_2 p_{NO}^2 p_{H_2} \approx k'_p p_{H_2}, k'_p = k_p p_{NO}^2$$

对于准一级反应，其性质与一级反应相同，半衰期与 $H_2(g)$ 的起始压力无关，所以实验 2 的半衰期与实验 1 相同，都是 19.2 s。

在实验 3,4 中，$H_2(g)$ 是大大过量的，所以速率方程可以简化为如下准级数反应：

$$\frac{\mathrm{d}p_{N_2O}}{\mathrm{d}t} = k_p p_{NO}^2 p_{H_2} \approx k''_p p_{NO}^2, k''_p = k_p p_{H_2}$$

对于准二级反应，其性质与二级反应相同，半衰期与 NO(g) 的起始压力成反比关系，所以实验 4 的半衰期为

$$t_{1/2}(4) = \frac{1}{ka} = \frac{1}{kp_{NO}}$$

由于实验条件相同，所以速率常数相同：

$$\frac{t_{1/2}(3)}{t_{1/2}(4)}=\frac{p_{NO}^0(4)}{p_{NO}^0(3)}\cdot\frac{830\ s}{t_{1/2}(4)}=\frac{2.66\ kPa}{1.33\ kPa}$$

解得 $t_{1/2}(4)=415$ s，这当然是 NO(g) 的半衰期。

(2) 在 1 093 K 时分别按实验 1、2(准一级反应) 和实验 3、4(准二级反应) 的数据计算：

准一级反应：

$$k'_p=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{192\ s}=0.036\ s^{-1}$$

$$k'_p=k_p p_{NO}^2,k_p=\frac{k'_p}{p_{NO}^2}=\frac{0.036\ s^{-1}}{(80.0\ kPa)^2}=5.63\times10^{-6}\ kPa^{-2}\cdot s^{-1}$$

准二级反应：

$$k''_p=\frac{1}{t_{1/2}(3)p_{NO}}=\frac{1}{830\ s\times1.33\ kPa}=9.06\times10^{-4}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}$$

$$k''_p=\frac{1}{t_{1/2}(4)p_{NO}}=\frac{1}{415\ s\times2.66\ kPa}=9.06\times10^{-4}\ kPa^{-1}\cdot s^{-1}$$

$$k''_p=k_p p_{H_2}$$

$$k_p=\frac{k''_p}{p_{H_2}}=\frac{9.06\times10^{-4}kPa^{-1}\cdot s^{-1}}{80.0\ kPa}=1.13\times10^{-5}\ kPa^{-2}\cdot s^{-1}$$

(3) 由阿累尼乌斯公式 $E_a=\ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T}$ 有，其中 $\frac{k_2}{k_1}=\frac{t_1}{t_2}$，

$$E_a=\ln\frac{k(510\ K)T_1T_2R}{k(500\ K)T_2-T}=\ln\frac{t_{1/2}(1\ 093\ K)T_1T_2R}{T_{1/2}(1\ 113\ K)T_2-T}$$

$$=\ln\frac{19.2}{10}\times\frac{1\ 093\times1\ 113\times8.314}{1\ 113-1\ 093}=329.9\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(4)
$$2NO(g)\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}N_2O_3(g)\qquad\text{(快平衡)}$$

$$N_2O_2(g)+H_2(g)\xrightarrow{k_2}N_2O(g)+H_2O(g)\qquad\text{(慢反应)}$$

(5) $t_{1/2}=\frac{3}{2k_3a^2}=\frac{3}{2k_p(p_{H_2}^0)^2}=\left(\frac{3}{2\times5.641\times10^{-6}\times1.33^2}\right)\ s=1.50\times10^5\ s$

30. 当用无水乙醇作溶剂时，d- 樟脑 -3- 羧酸(A) 发生如下两个反应：一个直接分解为樟脑(B) 和 CO_2(g)；另一个与溶剂乙醇反应，生成樟脑羧酸乙酯(C) 和 H_2O(l)。在反应体积为 0.2 dm^3 时，生成的 CO_2(g) 用碱液吸收并计算其质量，A 的浓度用碱滴定求算。在 321 K 时实验数据列于下表。如忽略逆反应，求这两个反应的速率常数。

t/min	0	10	20	30	40	50	60
[A]/(mol·dm^{-3})	0.100	0.081 3	0.066 3	0.053 4	0.043 7	0.029 4	0.020 0
$m(CO_2)$/g	0	0.084 1	0.154 5	0.209 5	0.248 2	0.304 5	0.355 6

【解题过程】 设平衡时反应了 $x+y$ 的 A，则有

$$\begin{array}{lccc} & A(g) \xrightarrow{k_1} & B\ + & CO_2(g)\\ t=0 & a & 0 & 0\\ t=t & a-x-y & x & x\end{array}$$

$$\begin{array}{lcccc} & A(g)+C_2H_2OH & \xrightarrow{k_2} & C+ & H_2O \\ t=0 & a\quad\quad 过量 & & 0 & 0 \\ t=t & a-x-y & & y & y \end{array}$$

则速率方程可写成

$$r=-\frac{d[A]}{dt}=k_1(a-x-y)+k_2(a-x-y)=(k_1+k_2)(a-x-y)$$

上式两边积分后得

$$\ln\frac{a}{a-x-y}=(k_1+k_2)t \qquad ①$$

因为两个反应的反应级数相同则有

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x}{y} \qquad ②$$

当 $t=10\text{min}$ 时，①② 联解得

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x-y}$$

$$=\frac{1}{10\ \text{min}}\times\ln\frac{0.100\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{0.081\ 3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=2.07\times10^{-2}\text{min}^{-1}$$

$$x=[CO_2]=\frac{0.084\ 1\ \text{g}}{44.01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{1}{0.2\ \text{dm}^3}=9.55\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^3$$

$$[A]=a-x-y$$

$$y=a-x-[A]=(0.100-0.009\ 55-0.081\ 3)\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=9.15\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x}{y}=\frac{9.55\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{9.15\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=1.044$$

$$k_1=1.06\times10^{-2}\text{min}^{-1},k_2=1.01\times10^{-2}\text{min}^{-1}$$

同理可得其他时间的 k_1、k_2 值，如下表：

t/min	0	10	20	30	40	50	60
$k_1/(10^{-2}\text{min}^{-1})$	1.06	1.06	1.07	1.07	1.04	1.00	1.02
$k_2/(10^{-2}\text{min}^{-1})$	1.01	1.01	0.99	1.02	1.03	1.04	1.00

不同时间的 k_1、k_2 值的平均值为

$$k_1=1.06\times10^{-2}\ \text{min}^{-1},k_2=1.01\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

31. 在 473 K 时，有反应 $A+2B \longrightarrow 2C+D$，其速率方程可写成 $r=k[A]^x[B]^y$，实验(1)：当 A、B 的初始浓度分别为 $[A]_0=0.01\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $[B]_0=0.02\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，测得反应物 B 在不同时刻的浓度数据如下：

t/h	0	90	217
$[B]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.020	0.010	0.005 0

实验(2)：当 A、B 的初始浓度相等，$[A]_0=[B]_0=0.02\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ 时，测得初始

反应速率为实验(1)的 1.4 倍,即$\frac{r_{0,2}}{r_{0,1}} = 1.4$。

【解题过程】 依题意得:

首先写出各物质在不同时刻的浓度,

$$\begin{array}{lcccc} & A & + \ 2B & \xrightarrow{k} & 2C + D \\ t=0 & a & b=2a & & 0 \quad 0 \\ t=t & a-z & 2(a-z) & & 2z \quad z \end{array}$$

$$r = k[A]^x[B]^y = k(a-z)^y[2(a-z]^x = 2^y k(a-z)^{x+y}$$

(1) 已知实验数据实际是给出了两个半衰期,当$[B]_0 = 0.020\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,$t_{1/2} = 90\ \text{h}$;当$[B]_0^+ = 0.010\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,$t_{1/2} = (217-90)\ \text{h} = 127\ \text{h}$。根据半衰期法

$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)}$确定反应级数:

$$x + y = 1 + \frac{\ln(90\ \text{h}/127\ \text{h})}{\ln(0.010/0.020)} = 15.5$$

所以反应为 1.5 级。

(2) $\frac{r_{0,1}}{r_{0,2}} = \frac{k[A]_{0,1}^x[B]_{0,1}^y}{k[A]_{0,2}^x[B]_{0,2}^y} = \frac{(0.010)^x(0.020)^y}{(0.020)^x(0.020)^y} = (0.5)^x = \frac{1}{1.4}$

则有 $x = 0.5, y = 1.0$

(3) $$r = \frac{dz}{dt} = 2^y k(a-z)^{x+y} = 2k(a-z)^{1.5}$$

上述两边积分得:

$$\int_0^z \frac{dz}{(a-z)^{1.5}} = 2k\int_0^t dt$$

$$2\left[\frac{1}{(a-z)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}}\right] = 2kt$$

$$2 \times \left[\frac{1}{(0.010-0.005)^{1/2}} - \frac{1}{0.010^{1/2}}\right] = 2 \times 90 \times k$$

所以 $k = 0.046[(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1/2}\cdot\text{h}^{-1}]$

32. 实验测得气相反应$I_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{k} 2HI(g)$是二级反应,在 673.2 K 时,其反应速率常数$k = 9.869 \times 10^{-9}\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$。现在一反应器中加入 50.663 kPa 的$H_2(g)$,反应器中已含有过量的固态碘,固态碘在 673.2 K时的蒸气压为 121.59 kPa(假定固态碘和它的蒸气很快达成平衡),且没有逆向反应。

(1) 计算所加入的$H_2(g)$反应掉一半所需要的时间;

(2) 证明下面反应机理是否正确。

$I_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I(g)$ 快速平衡,$K = k_1/k_{-1}$

$H_2(g) + 2I(g) \xrightarrow{k_2} 2HI(g)$ 慢步骤

【解题过程】 依题意得:(1) 当反应为二级反应时有 $r = kp_{I_2}p_{H_2}$

因为有过量的$I_2(s)$的存在,所以$I_2(g) \leqslant H_2(g)$

$r = k'p_{H_2}$(其中 $k' = kp_{I_2} = (9.869\times10^{-9}\times121.59)\ s^{-1} = 1.20\times10^{-6}\ s^{-1}$)

相对于 H_2,反应为一级反应,则有:$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \left(\frac{\ln 2}{1.20\times10^{-6}}\right)s = 577\ 623\ s$

(2) 用第二步决速步表示反应的总速率:

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = k_2 p_{H_2} p_I^2$$

根据第一步快平衡,当达到平衡时,则有

$$k_1 p_{I_2} = k_{-1} p_I^2, p_I^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} p_{I_2} = K p_{I_2}$$

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = k_2 p_{H_2} p_I^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{H_2} p_{I_2} = k p_{H_2} p_{I_2}, k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

式中 k 为表观速率常数。所得速率方程是二级反应,说明该反应机理是基本合理的。

33. 在 298 K时,反应 $N_2O_5(g) + NO(g) \xrightarrow{k} 3NO_2(g)$ 可进行到底。在 $N_2O_5(g)$ 和 $NO(g)$ 的初始压力分别为 $p^0_{N_2O_5} = 133.32\ kPa$,$p^0_{NO} = 13\ 332\ Pa$ 时,用 $\ln(p_{N_2O_5}/Pa)$ 对时间 t 作图,得一直线,相应的半衰期为 2.0 h。当 $N_2O_5(g)$ 和 $NO(g)$ 的初始压力均为 6 666 Pa 时,得到如下实验数据:

$p_{总}$ /Pa	13 332	15 332	16 665	19 998
t/h	0	1	2	∞

(1) 若反应的速率方程可表示为 $r = kp^x_{N_2O_5} p^y_{NO}$,从上面给出的数据求速率常数 k 和反应级数 x、y 的值。

(2) 如果 $N_2O_5(g)$ 和 $NO(g)$ 的初始压力分别为 $p^0_{N_2O_5} = 13\ 332\ Pa$ 和 $p^0_{NO} = 133.32\ Pa$,求半衰期 $t_{1/2}$ 的值。

【思路探索】 依据一级反应的特点 $\lg p_1$-t 为直线可判断是否为一级反应,也可判断半衰期同反应的起始浓度无关来判断是否为一级反应。

【解题过程】 依题意得:(1) 在 N_2O_5 的初始压力为 133.32 Pa、NO 为 13 332 Pa 时,NO 过量,则 $r = kp^x_{N_2O_5} p^y_{NO} = k' p^x_{N_2O_5}$

因 $\ln p_{N_2O_5}$ 对时间 t 作图得一直线,这是一级反应的特征,故 $x = 1$

第二次实验时,$N_2O_5(g)$ 和 $NO(g)$ 的初始压力相同时,$r = kp^{x+y}_{N_2O_5}$

	N_2O_5	+ NO $\longrightarrow$	$3NO_2$
$t = 0$	p_0	p_0	0
$t = t$	$p_0 - \frac{1}{3}p_t$	$p_0 - \frac{1}{3}p_t$	p_t
$t = \infty$	0	0	$3p_0$

则 $$p_{总,0} = 2p_0, p_{总,t} = 2p_0 + \frac{1}{3}p_t, p_{总,\infty} = 3p_0$$

故 $$p_0 = p_{总,\infty} - p_{总,0}, p_0 - \frac{1}{3}p_t = p_{总,\infty} - p_{总,t}$$

采用尝试法,将实验数据代入一级反应动力学方程,则

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{p_0}{p_0 - \frac{1}{3}p_t} = \frac{1}{t}\ln\frac{p_{总,\infty} - p_{总,0}}{p_{总,\infty} - p_{总,t}}$$

$$k_1 = \left(\frac{1}{1}\times\ln\frac{19\ 998 - 13\ 332}{19\ 998 - 15\ 332}\right)\text{h}^{-1} = 0.356\ 7\ \text{h}^{-1}$$

$$k_2 = \left(\frac{1}{2}\times\ln\frac{19\ 998 - 13\ 332}{19\ 998 - 16\ 665}\right)\text{h}^{-1} = 0.346\ 6\ \text{h}^{-1}$$

k 近似为一常数，所以 $x + y = 1, y = 0$

且 $\bar{k} = 0.35\ \text{h}^{-1}$

(2) 当 $N_2O_5(g)$ 的起始压力是 NO(g) 的 100 倍时，计算的半衰期是 NO(g) 消耗一半时所需的时间。根据上面推导出的速率方程：

$$r = -\frac{\mathrm{d}p_{N_2O_5}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}p_{NO}}{\mathrm{d}t} = kp_{N_2O_5} = 0.35\ \text{h}^{-1}\times 13\ 332\ \text{Pa} = 4\ 666\ \text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}$$

即每小时 $N_2O_5(g)$ 和 NO(g) 各消耗 4 666 Pa。现在 NO(g) 只有 $p_{NO}^0 = 133.32$ Pa，消耗一半所需的时间是

$$\frac{4\ 666\ \text{Pa}}{1.0\ \text{h}} = \frac{133.32\ \text{Pa}/2}{t_{1/2}}, t_{1/2} = 0.014\ \text{h}$$

NO(g) 消耗一半所需的时间为 $t_{1/2} = 0.014$ h。

34. 有正、逆反应均为一级反应的对峙反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$，已知其速率常数和平衡常数与温度的关系分别为

$$\lg(k_1/\text{s}^{-1}) = -\frac{2\ 000}{T/\text{K}} + 4.0$$

$$\lg K = \frac{2\ 000}{T/\text{K}} - 4.0, K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

反应开始时，$[A]_0 = 0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$[B]_0 = 0.05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。试计算：

(1) 逆反应的活化能；

(2) 400 K 时，反应 10 s 后，A 和 B 的浓度；

(3) 400 K 时，反应达平衡后，A 和 B 的浓度。

【思路探索】 根据 $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 及已知条件推得 $\frac{\mathrm{dln}k_{-1}}{\mathrm{d}T}$ 的表达式，再结合阿累尼乌斯公式求解 $E_{a,1}$；利用 $r = k_1(a - x)k_{-1}x$ 求解各物质的浓度。

【解题过程】 依题意得：(1) 已知 $K = k_1/k_{-1}$，等式两边取对数，并考虑速率常数的单位，整理得

$$\lg(k_{-1}/\text{s}^{-1}) = \lg(k_1/\text{s}^{-1}) - \lg K$$

$$= -\frac{2\ 000}{T/\text{K}} + 4.0 - \left(\frac{2\ 000}{T/\text{K}} - 4.0\right) = -\frac{4\ 000\ \text{K}}{T} - 8.0$$

$$\frac{\mathrm{dln}(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\mathrm{d}T} = 2.303\frac{\mathrm{dlg}(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\mathrm{d}T} = 2.303\times\frac{4\ 000\ \text{K}}{T^2}$$

根据 Arrhenius 经验式的微分式：

$$\frac{\mathrm{d}\ln(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\mathrm{d}T} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}$$

所以 $E_{a,-1} = RT^2 \dfrac{d\ln(k_{-1}/s^{-1})}{dT} = RT^2 \times 2.303 \times \dfrac{4\ 000\ K}{T^2} = 76.59\ kJ \cdot mol^{-1}$

(2) 由公式 $\lg(k_1) = -\dfrac{2\ 000}{T} + 4.0$ 和 $\lg K = -\dfrac{2\ 000}{T} - 4.0$ 得：

$$\lg[k_1(400\ K)] = -\frac{2\ 000}{400} + 4.0 = -1.0, k_1 = 0.1\ s^{-1}$$

$$\lg[K(400\ K)] = -\frac{2\ 000}{400} - 4.0 = 1.0, K = 10$$

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0.1\ s^{-1}}{10} = 0.01\ s^{-1}$$

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$t = 0 \qquad a \qquad b$$

$$t = t \qquad a - x \qquad b + x$$

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) = 0.1 \times (0.5 - x) - 0.01 \times (0.05 + x)$$

$$= [0.0495(mol \cdot dm^{-3}) - 0.11x]s^{-1}$$

上式积分得

$$\ln \frac{0.049\ 5\ mol \cdot dm^{-3}}{0.049\ 5 mol \cdot dm^{-3} - 0.11x} = (0.11\ s^{-1})t = 0.11 s^{-1} \times 10\ s = 1.1$$

$$x = 0.30\ mol \cdot dm^{-3}$$

剩余 A 和 B 的浓度为

$$a - x = (0.50 - 0.30)\ mol \cdot dm^{-3} = 0.20\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$b + x = (0.05 + 0.30) mol \cdot dm^{-3} = 0.35\ mol \cdot dm^{-3}$$

(3) 平衡时有

$$\frac{dx}{dt} = 0, k_1(a - x_e) = k_{-1}(b + x_e)$$

$$0.1\ s^{-1} \times (0.5\ mol \cdot dm^{-3} - x_e) = 0.01\ s^{-1} \times (0.05\ mol \cdot dm^{-3} + x_e)$$

$$x_e = 0.45\ mol \cdot dm^{-3}$$

剩余 A 和 B 的浓度为

$$a - x = (0.50 - 0.45)\ mol \cdot dm^{-3} = 0.05\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$b + x = (0.05 + 0.45)\ mol \cdot dm^{-3} = 0.50\ mol \cdot dm^{-3}$$

35. 已知组成蛋白质的卵白朊的热变作用为一级反应，其活化能约为 $E_a = 85\ kJ \cdot mol$，在与海平面同高处的沸水中，“煮熟”一个蛋需要 10 min，试求在海拔 2 213 m 高的山顶上的沸水中，“煮熟”一个蛋需要多长时间。设空气的体积分数：$N_2(g)$ 为 0.8，$O_2(g)$ 为 0.2。空气按高度分布服从公式 $p = p_0 \exp\left(-\dfrac{Mgh}{RT}\right)$。假设气体从海平面到山顶都保持 293 K，已知水的正常汽化热为 $2.278\ kJ \cdot g^{-1}$。

【思路探索】 利用题给的分布公式推出 $\ln \dfrac{p}{p_0}$ 的表达式，再根据 $\ln \dfrac{p}{p_0} = \dfrac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$ 求得压力为 p 的沸点 T；最后根据阿累尼乌斯经验式及一级反应动

力学方程$\frac{k}{k_0}=\frac{t_0}{t}$求$t$。

【解题过程】 依题意得：

设空气为理想气体，则空气的摩尔质量为：

$$M=(0.8\times28\times10^{-3}+0.2\times32\times10^{-3})\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}=28.8\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据公式$p=p_0\exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right)$有

$$p=p_0\exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right)=p_0\exp\left(\frac{-28.8\times10^{-3}\times9.8\times2\,213}{8.314\times293.2}\right)$$

所以
$$\ln\frac{p}{p_0}=0.256\,2$$

压力p下的温度T为

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T}\right)=\frac{2278}{8.314}\times\left(\frac{1}{373.2}-\frac{1}{T}\right)=-0.256\,2$$

$$T=366.1\text{ K}$$

由阿累尼乌斯公式$E_a=\ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{k_1T_2-T}$有

$$E_a=\ln\frac{k(373.2\text{ K})T_1T_2R}{k(366.1\text{ K})T_2-T}=\ln\frac{k(373.2\text{ K})}{k(336.1\text{ K})}\times\frac{373.2\times366.1\times8.314}{373.2-366.1}$$

$$=85\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

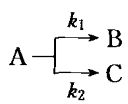
其中
$$\frac{k(373.2\text{ K})}{k(366.1\text{ K})}=0.601$$

又根据一级反应特点可知

$$\frac{k(373.2\text{ K})}{k(366.1\text{ K})}=\frac{t(366.1\text{ K})}{t(373.2\text{ K})}=0.601$$

所以，在山顶上“煮熟”一个鸡蛋需时为$t=\frac{t_0}{0.588\,1}=\left(\frac{10}{0.588\,1}\right)\text{min}=17\text{ min}$

36. 反应物 A 同时生成主产物 B 及副产物 C，反应均为一级：



已知$k_1=1.2\times10^3\exp\left(-\frac{90\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right)$，$k_2=8.9\exp\left(-\frac{80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right)$。

试回答：

(1) 使 B 含量大于 90% 及大于 95% 时，各需的反应温度T_1和T_2；

(2) 可否得到含 B 为 99.5% 的产品。

【解题过程】 依题意得：(1) 反应为平行反应

则有$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{1.2\times10^3\exp[-90\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(RT)]}{8.9\exp[-80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-2}/(RT)]}$

$$=134.8\exp[-10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(RT)]\qquad①$$

当 B < 90%，C < 10% 时：

$\frac{[B]}{[C]} \geqslant \frac{90\%}{10\%} = 9$，则由①得 $T_1 \geqslant 444.4\ K$

当 B < 95%，C < 5% 时：

$\frac{[B]}{[C]} \geqslant \frac{95\%}{5\%} = 19$，则由①得 $T_2 \geqslant 613.9\ K$

(2) 当 $T \to \infty$ 时，①式等于 134.8，而

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{[B]_{max}}{1-[B]_{max}} = 134.8$$

$$[B]_{max} = 99.3\% < 99.5\%$$

故不能得到含 B 为 99.5% 的产品。

37. 已知乙烯氧化制环氧乙烷，可发生下列两个反应：

(1) $C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{k_1} C_2H_4O(g)$

(2) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \xrightarrow{k_2} 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$

在 298 K 时物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能数据如下：

物质	$C_2H_4O(g)$	$C_2H_4(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_r G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	−13.1	68.1	−394.4	−228.6

当在银催化剂上，研究上述反应时得到反应(1)及反应(2)的反应级数完全相同，$E_1 = 63.6\ kJ \cdot mol^{-1}$，$E_2 = 82.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，而且可以控制 $C_2H_4O(g)$ 进一步氧化的速率极低.

(1) 请从热力学观点，讨论乙烯氧化生成环氧乙烷的可能性；

(2) 求 $T_1 = 298\ K$，$T_2 = 503\ K$ 时，两反应的速率的比值 r_1/r_2；

(3) 从动力学观点，讨论乙烯氧化生成环氧乙烷是否可行，并据计算结果讨论应如何选择反应温度。

【解题过程】 依题意得(1) 由吉布斯自由能公式有

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_4O) - \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_4) = (-13.1 - 68.1)kJ \cdot mol^{-1} = -81.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = 2\Delta_f G_m^\ominus(CO_2) + 2\Delta_f G_m^\ominus(H_2O) - \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_4) = [2\times(-394.4) + 2\times(-228.6) - 68.1]kJ \cdot mol^{-1} = -1\,314.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

由于 $\Delta_r G_m^\ominus(2) \leqslant \Delta_r G_m^\ominus(1)$，反应主要生成 CO_2 及 H_2O。从热力学上看，由 C_2H_4 氧化生成 C_2H_4O 是不可行的。

(2) 因为(1)(2)两步反应级数相同，根据阿累尼乌斯公式有

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2}\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

当 $T = 298\ K$ 时 $$\frac{r_1}{r_2} = \exp\left(\frac{82\,800 - 63\,600}{8.314 \times 298}\right) = 2\,319$$

当 $T = 503\ K$ 时 $$\frac{r_1}{r_2} = \exp\left(\frac{82\,800 - 63\,600}{8.314 \times 503}\right) = 98.6$$

(3) 因为 $E_2 > E_1$，从动力学角度来看，对反应(1) 有利。即环氧乙烷产率将远远大于 CO_2，尽管提高反应温度加速了 CO_2 的生成，但仍可保持 $[C_2H_4O] = 98.6[CO_2]$(503 K)，上述计算结果说明了此点。升温可提高反应速率，有利于提高产量，且仍能保持 C_2H_4O 的纯度，故可将反应温度选择在 500 K 左右。

复习题参考答案

1. 请根据质量作用定律写出下列基元反应的反应速率表示式（试用各种物质分别表示）。

(1) $A + B \longrightarrow 2P$;

(2) $2A + B \longrightarrow 2P$;

(3) $A + 2B \longrightarrow P + 2S$;

(4) $2Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M$。

答：(1) $r = -\dfrac{d[A]}{dt} = -\dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{1}{2}\dfrac{d[P]}{dt} = k[A][B]$。

(2) $r = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[A]}{dt} = -\dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{1}{2}\dfrac{d[P]}{dt} = k[A]^2[B]$。

(3) $r = -\dfrac{d[A]}{dt} = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{d[P]}{dt} = \dfrac{d[P]}{dt} = \dfrac{1}{2}\dfrac{d[P]}{dt} = k[A][B]^2$。

(4) $r = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[Cl]}{dt} = \dfrac{d[M]}{dt} = \dfrac{d[Cl_2]}{dt} = \dfrac{d[M]}{dt} = k[Cl]^2[M]$。

2. 零级反应是否是基元反应？具有简单级数的反应是否一定是基元反应？反应 $Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb + 4C_2H_5$ 是否可能为基元反应？

答：(1) 零级反应不是基元反应。

(2) 具有简单级数的反应不一定是基元反应。

(3) 由于 $Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb + 4C_2H_5$ 的逆反应不可能是基元反应，根据微观可逆性原理可知该反应不可能是基元反应。

3. 在气相反应动力学中，往往可以用压力来代表浓度，若反应 $aA \longrightarrow P$ 为 n 级反应，若 k_p 是以压力表示的反应速率常数，p_A 是 A 的分压，所有气体可看作理想气体时，请证明：$k_p = k_c(RT)^{1-n}$。

证明：气相反应 $aA \longrightarrow P$ 的速率表示式分别用浓度和压力表示

$$r_c = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k_c[A]^n \quad ①$$

$$r_p = -\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A{}^n \quad ②$$

若将所有气体看作理想气体时，有 $[A] = \dfrac{p_A}{RT}$ ③

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt} \quad ④$$

将③④式代入①式中

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt}=-\frac{1}{a}\frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt}=k_c\left(\frac{p_A}{RT}\right)^n$$

$$-\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt}=k_c(RT)^{1-n}p_A^n=k_p p_A^n$$

所以 $k_p=k_c(RT)^{1-n}$。

4. 对于一级反应，列式表示当反应物反应掉$\frac{1}{n}$所需要的时间 t 是多少？试证明一级反应的转化率分别达到 50%，75%，87.5% 所需的时间分别为 $t_{1/2}$，$2t_{1/2}$，$3t_{1/2}$。

答：(1) 对一级反应 $t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}$ $\quad t_{1/n}=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-\frac{a}{n}}=\frac{1}{k_1}\ln\frac{n}{n-1}$

(2) 对一级反应 $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1}$ $\quad t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y}$

当 $y=50\%$ 时 $\quad t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-50\%}=\frac{\ln 2}{k_1}=t_{1/2}$

当 $y=75\%$ 时 $\quad t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-75\%}=\frac{2\ln 2}{k_1}=2t_{1/2}$

当 $y=87.5\%$ 时 $\quad t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-87.5\%}=\frac{3\ln 2}{k_1}=3t_{1/2}$

5. 对反应 A ⟶ P，当 A 反应掉$\frac{3}{4}$所需时间为 A 反应掉$\frac{1}{2}$所需时间的 3 倍，该反应是几级反应？若当 A 反应掉$\frac{3}{4}$所需时间为 A 反应掉$\frac{1}{2}$所需时间的 5 倍，该反应又是几级反应？请用计算式说明。

答：

反应级数	零级反应	一级反应	二级反应	三级反应
动力学方程	$t=\frac{x}{k_0}$	$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}$	$t=\frac{1}{k_2}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)$	$t=\frac{1}{2k_3}\left[\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right]$
$t_{3/4}/t_{1/2}$	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}=\frac{\frac{3}{4}}{\frac{1}{2}}=\frac{3}{2}$	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}=\frac{\ln\frac{1}{1-\frac{3}{4}}}{\ln\frac{1}{1-\frac{1}{2}}}=2$	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}=\frac{\frac{1}{1-\frac{3}{4}}-1}{\frac{1}{1-\frac{1}{9}}-1}=3$	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}=\frac{\frac{1}{(1-\frac{3}{4})^2}-\frac{1}{1^2}}{\frac{1}{(1-\frac{1}{2})^2}-\frac{1}{1^2}}=5$

所以前一个反应为二级反应，后一个反应为三级反应。

6. 某一反应进行完全所需时间是有限的，且等于$\frac{c_0}{k}$（c_0 为反应物起始浓度），则该反应是几级反应？

答：观察零级、一级、二级和三级反应的速度公式定积公式，反应进行完全时，$x=a$，只有零级反应附合 $t=\frac{a}{k_0}$ 即 $t=\frac{c_0}{k}$，所以该反应是零级反应。

7. 请总结零级反应、一级反应和二级反应各有哪些特征？平行反应、对峙反应和

连续反应又有哪些特征？

答：零级反应：$c_A \sim t$ 作图为一条直线，斜率为 $-k_0$；k_0 的量纲为[浓度][时间]$^{-1}$；

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}。$$

一级反应：$\ln c_A \sim t$ 作图为一条直线，斜率为 $-k_1$；k_1 的量纲为[时间]$^{-1}$；

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}。$$

二级反应：($a = b$ 型) $\frac{1}{c_A} \sim t$ 作图为一条直线；斜率为 k_2；k_2 的量纲为[浓度]$^{-1}$[时间]$^{-1}$；$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$。

平行反应：反应总速率是所有平行发生的反应速率的加和。若反应开始时只有反应物，则各平行反应所进行的温度时间都相同，反应速率之比等于生成物数量之比，也等于速率常数之比。

对峙反应：反应总速率是正、逆反应速率的代数和；达到平衡时，$r_1 = r_{-1}$，$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$。

连续反应：前一步的生成物就是后一步反应的反应物；中间产物的浓度在某时刻会出现极大值；反应的速率取决于最慢的一步。

8. 某总包反应速率常数 k 与各基元反应速率常数的关系为 $k = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}$，则该反应的表观活化能 E_a 和指前因子与各基元反应活化能和指前因子的关系如何？

答：因为 $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$，所以 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$，

因为 $k = k_2\left(\frac{k_1}{2k_2}\right)^{\frac{1}{2}}$，所以 $\ln k = \ln k_2 + \frac{1}{2}(\ln k_1 - \ln 2 - \ln k_4)$

$$\ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln A_2 - \frac{E_{a_2}}{RT} + \frac{1}{2}\left[\left(\ln A_1 - \frac{E_{a_1}}{RT}\right) - \ln 2 - \left(\ln A_4 - \frac{E_{a_4}}{RT}\right)\right]$$

所以 $\ln A = \ln A_2 + \frac{1}{2}(\ln A_1 - \ln 2 - \ln A_4) = \ln A_2\left(\frac{A_1}{2A_4}\right)^{\frac{1}{2}}$

即 $A = A_2\left(\frac{A_1}{2A_4}\right)^{\frac{1}{2}}$ $\quad E_a = E_{a_2} + \frac{1}{2}E_{a_1} - \frac{1}{2}E_{a_4}$。

9. 某定容基元反应热效应为 100 kJ・mol^{-1}，则该正反应的实验活化能 E_a 的数值将大于、等于还是小于 100 kJ・mol^{-1}，或是不能确定？如果反应热为 -100 kJ・mol^{-1}，则 E_a 的数值又将如何？

答：(1) 大于 100 kJ・mol^{-1}；(2) E_a 的数值无法确定。

10. 某反应的 E_a 值为 190 kJ・mol^{-1}，加入催化剂活化能降为 136 kJ・mol^{-1}。设加入催化剂前后指前因子 A 值保持不变，则在 773 K 时，加入催化剂后的反应速率常数是原来的多少倍？

答：因为 $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad k' = A\exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)$

所以$\frac{k'}{k}=\frac{\exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}=\exp\frac{E_a-E'_a}{RT}$

$=\exp\left[\frac{(190-136)\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times773\ \mathrm{K}}\right]=4\ 457.8$

即在 773 K 时，加入催化剂后的反应速率常数是原来的 4457.8 倍。

11. 根据 van't Hoff 经验规则："温度每增加 10 K，反应速率增加 2～4 倍"。在 298～308 K 的温度区间内，服从此规则的化学反应之活化能 E_a 的范围为多少？为什么有的反应温度升高，速率反而下降？

答：(1) 设 298 K 和 308 K 时的反应速率分别为 k_1 和 k_2

因为$\frac{k_T+10\ \mathrm{K}}{kT}=2\sim4$，所以 $2\leqslant\frac{k_2}{k_1}\leqslant4$

因为 $\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$，所以 $E_a=\frac{RT_1T_2\ln\frac{k_2}{k_1}}{T_2-T_1}$

$\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times308\ \mathrm{K}\times\ln2}{10\ \mathrm{K}}$

$\leqslant E_a\leqslant\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times308\ \mathrm{K}\times\ln4}{10\ \mathrm{K}}$

所以 $52.89\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\leqslant E_a\leqslant105.79\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

12. 某温度时，有一气相一级反应 $A(g)\longrightarrow2B(g)+C(g)$，在恒温、恒容条件下进行。设反应开始时，各物质的浓度分别为 a,b,c 气体总压力为 p_0，经 t 时间及当 A 完全分解时的总压力分别为 p_t 和 p_∞，试证明该分解反应的速率常数为

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty-p_0}{p_\infty-p_t}$$

证明：对于一级反应 $k_1=\frac{1}{t}\ \ln\frac{a}{a-x}$

因为 a 正比于 $p_\infty-p_0$，$a-x$ 正比于 $p_\infty-p_t$，所以 $k=\frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty-p_0}{p_\infty-p_t}$

13. 已知平行反应 $A\xrightarrow{E_{a,1}}B$ 和 $A\xrightarrow{E_{a,2}}C$，且 $E_{a,1}>E_{a,2}$，为提高 B 的产量，应采取什么措施？

答：从动力学角度考虑，高温有利于活化能较大的反应，低温有利于活化能较小的反应，由于 $E_{a,1}>E_{a,2}$，所以为提高 B 的产量应适当提高反应温度。

14. 从反应机理推导速率方程时通常有哪几种近似方法？各有什么适用条件？

答：(1) 稳态近似法，速控步近似法和平衡假设法。

(2) 稳态近似法适用于反应历程中有自由基等活泼中间产物的反应；速控步近似法适用于存在速控步（决速步）的连续反应；平衡假设法适用于第一个平衡是快速平衡；第二步是慢反应作为速控步的连续反应。

第 12 章 化学动力学基础(二)

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】



【本章内容小结】

1. 碰撞理论认为发生化学反应的先决条件是反应物分子的碰撞接触，但并非每一次碰撞都能导致反应发生，该理论是以硬球碰撞为模型，导出宏观反应速率常数的计算公式，故又称为硬球碰撞理论。

2. 分子的互碰频率

(1) 不同分子 A 和 B：

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2\frac{N_A}{V}\frac{N_B}{V}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \text{ 或 } Z_{AB}=\pi d_{AB}^2L^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}[A][B]$$

(2) 相同分子 A：

$$Z_{AA}=\frac{\sqrt{2}}{2}\pi d_{AA}^2\left(\frac{N_A}{V}\right)^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}=2\pi d_{AA}^2\left(\frac{N_A}{V}\right)^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}=2\pi d_{AA}^2L^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}[A]^2$$

3. 有效碰撞分数 q 与反应速率常数 k

(1) 有效碰撞分数：$q=e^{-\frac{E}{RT}}$

(2) 对于反应 $A+B\longrightarrow P$ 速率常数：$k=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$

(3) 由于不是每次碰撞都能发生反应，所以反应速率常数要乘以有效碰撞分数 q

$$r=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}e^{-\frac{E}{RT}}c_Ac_B=kc_Ac_B=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$A=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

4. 碰撞参数

描述粒子碰撞激烈的程度的物理量，用字母 b 表示

$$b=d_{AB}\cdot\sin\theta$$

5. 碰撞截面

$$\sigma_c=\int_0^{b_{max}}2\pi b\mathrm{d}b=\pi b_{max}^2=\pi d_{AB}^2$$

6. 简单碰撞理论计算速率常数公式

(1) 对于不同分子 A 和 B

$$k_{SCT}(T)=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_BT}\right)$$

或
$$k_{SCT}(T)=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

(2) 对于相同分子 A

$$k_{SCT}(T)=\frac{\sqrt{2}}{2}\pi d_{AA}^2L\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m_A}}\exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_BT}\right)$$

或
$$k_{SCT}(T)=\frac{\sqrt{2}}{2}\pi d_{AA}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

7. 过渡态理论

该理论认为由反应物分子变成生成物分子，中间一定要经过一个过渡态，而形成

这个过渡态必须吸取一定的活化能，这个过渡态就称为活化络合物，所以又称为活化络合物理论。用该理论，只要知道分子的振动频率、质量、核间距等基本物性，就能计算反应的速率常数，所以又称为绝对反应速率理论。

8. 过渡态理论假设

(1) 从反应物到生成物必须获得一定的能量，首先形成活化络合物；

(2) 活化络合物的浓度可从它与反应物达成热力学平衡的假设来计算；

(3) 一旦形成活化络合物，就向产物转化，这步是反应的速决步

$$A + B-C \longrightarrow A-B+C$$

$$A + B-C \xrightleftharpoons{K_c^{\neq}} [A\cdots B\cdots C]^{\neq} \longrightarrow A-B+C$$

$$K_c = \frac{[A\cdots B\cdots C]^{\neq}}{[A][B-C]}$$

9. 用统计热力学方法计算平衡常数和速率常数

(1) 平衡常数的计算

$K_c^{\neq} = \dfrac{[A\cdots B\cdots C]^{\neq}}{[A][B-C]} = \dfrac{q_{\neq}}{q_A q_{BC}} = \dfrac{f^{\neq}}{f_A f_{BC}}\exp\left(-\dfrac{E_0}{RT}\right)$（这里 q 不包括体积项，f 不包括体积和零点能）

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{f^{\neq}}{f_A f_{BC}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{(f_t^3 f_r^3 f_v^{[3(N_A+N_B)-7]})^{\neq}}{(f_t^3 f_r^3 f_v^{3N_A-6})_A (f_t^3 f_r^3 f_v^{3N_B-6})_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{f^{\neq}}{\prod_B f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

(2) 速率常数的计算

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left[-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right]$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{R}\right]\exp\left[-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right]$$

10. 过渡态理论各能量之间的关系：

(1) 凝聚相反应：$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} + RT$

(2) 由理想气体参与的反应：$E_a = \Delta_r^{\neq} H^{\ominus}{}_m = (1-\sum_B \nu_B^{\neq})RT = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} + nRT$

（$\sum_B \nu_B^{\neq}$ 是气相反应物形成活化络合物时气体物质系数的代数和，$n = 1-\sum_B \nu_B^{\neq}$）

11. 过渡态理论计算指前因子的公式

$$A = \frac{k_B T}{h}e^n(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{R}\right]$$

12. 原盐效应：稀溶液中，离子强度对反应速率的影响称为原盐效应。

$$\lg\frac{k}{k_0} = 2z_B z_B A\sqrt{I}$$

(1) $z_A z_B > 0$，离子强度增大，k 增大，正原盐效应

(2) $z_A z_B < 0$，离子强度增大，k 下降，负原盐效应

(3)$z_A z_B = 0$，离子强度不影响 k 值，无原盐效应。

13. 弛豫过程

当某快速对峙反应在一定外界条件下达成平衡，然后突然改变一个条件，给系统一个扰动，使之偏离原平衡，在新的条件下再达成平衡，这就是弛豫过程

14. 弛豫时间与速率常数的关系

(1)1－1级对峙反应

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

(2)1－2级对峙反应

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_1 + 2k_{-2}x_c}$$

15. 光化学反应以及光化学反应的初级过程和次级过程

(1) 光化学反应的概念：由于吸收光量子而引起的化学。

(2) 初级过程：光化学反应是从反应物吸收光子开始的，此过程称为光化反应的初级过程，它使反应物的分子或原子中的电子能态由基态跃迁到较高能量的激发态。

(3) 次级过程：初级过程的产物还可以进行一系列的次级过程，如发生光淬灭、放出荧光或磷光等，再跃迁回到基态使次级反应停止。

16. 光化学最基本定律

(1) 光化学第一定律：只有被分子吸收的光才能引发光化学反应。该定律在1818年由 Grotthus 和 Draper 提出，故又称为 Grotthus－Draper 定律。

(2) 光化学第二定律：在初级过程中，一个被吸收的光子只活化一个分子。该定律在1908～1912年由 Stark 和 Einstein 和提出，故又称为 Stark－Einsten 定律。

(3)Lambert－Beer 定律：平行的单色光通过浓度为 c，长度为 d 的均匀介质时，未被吸收的透射光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之间的关系为：

$$I_t = I_0 \exp(-\kappa dc)$$

κ 是摩尔吸收系数，与入射光的波长、温度和溶剂等性质有关。

17. 量子效率与量子产率：

(1) 量子效率

$$\phi \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\text{反应物分子消失数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{反应消失的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}}$$

(2) 量子产率

$$\phi' \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\text{产物分子生成数}}{\text{吸收光子数}} = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}}$$

18. 催化反应的特点

(1) 催化剂加速反应速率的本质是改变了反应的历程，降低了整个反应的表观活化能。

(2) 催化剂在反应前后，化学性质没有改变，但物理性质可能会发生改变。

(3) 催化剂不影响化学平衡，不能改变反应的方向和限度，催化剂同时加速正向和逆向反应的速率，使平衡提前到达。即不能改变热力学函数 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r G_m^\ominus$ 的值

(4) 催化剂有特殊的选择性，同一催化剂在不同的反应条件下，有可能得到不同

产品。

(5) 有些反应其速率和催化剂的浓度成正比,这可能是催化剂参加了反应成为中间化合物。

(6) 少量的杂质常可以强烈地影响催化剂的作用,这些杂质既可成为助催化剂也可成为反应的毒物。

19. 酶催化反应

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

经典例题解析

例1 在 500 K 附近,反应 $Hg + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$ 的指前因子 $A = 10^{13} cm/(mol \cdot s)$。求该反应的活化熵 $\Delta^{\neq} S^{\ominus}$。

【思路探索】 将阿累尼乌斯方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 与艾琳热力学方程 $k = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^2 e^{\Delta^{\neq} S^{\ominus}/R} e^{-E_a/RT}$ 作商,消去一些未知项,然后代入题给数据进行求解。

【解题过程】 对比阿累尼乌斯方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 和艾琳热力学方程可得 $k = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^2 e^{\Delta^{\neq} S^{\ominus}/R} e^{-E_a/RT}$ 可得 $A = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^2 e^{\Delta^{\neq} S^{\ominus}/R}$

对上式两边取对数得

$$\ln A = \ln\left(\frac{k_B T}{hc^{\ominus}}\right) \times 2 \times \frac{\Delta^{\neq} S^{\ominus}}{R}$$

$$10^{13} = \ln\left(\frac{1.381 \times 10^{-24} \times 500}{6.626 \times 10^{-34} \times 10^3}\right) \times 2 \times \frac{\Delta^{\neq} S^{\ominus}}{8.314}$$

$$\Delta^{\neq} S^{\ominus} = -174.4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

例2 在波长为 214 nm 的光照射下,发生下列反应 $HN_3 + H_2O + h\nu \longrightarrow N_2 + NH_2OH$,当吸收光的强度为 $I_a = 0.0559 J/(dm^{-3} \cdot s^{-1})$,照射 39.38 min 后,测得 $[N_2] = [NH_2OH] = 24.1 \times 10^{-5}(mol \times dm^{-3})$。试求量子效率。

【思路探索】 根据量子产率的定义 $\phi = \frac{\text{产物生成的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$ 代入数据直接求解。

【解题过程】 依题意得:

1 mol 光子的能量为

$$E = \frac{Lhc}{\lambda} = \frac{0.1196}{214 \times 10^{-9}} = 5.589 \times 10^5\ J \cdot mol^{-1}$$

则 t 时间后吸收的光子的物质量为

$$\frac{(39.38 \times 60) \times 0.0559 \times 1}{5.589 \times 10^5} = 23.62 \times 10^{-5}\ mol$$

量子效率为

$$\phi=\frac{24.1\times10^{-5}}{23.62\times10^{-5}}=1.02$$

例3 已知某理想气体的双分子反应 $A(g)+B(g)\rightleftharpoons[A\cdots B]^{\neq}(g)\longrightarrow P(g)$,速率常数与温度的关系式

$$\frac{k}{(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s})^{-1}}=\frac{2.28\times10^{8}}{(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s})}\times\exp\left(-\frac{116.65\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$$

试计算:

(1)600 K时,以 $c_1^{\ominus}=1.0\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 为标准态时的 $\Delta_r^{\neq}H_m(1)$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m(1)$ 的值。

(2)600 K时,以 $c_2^{\ominus}=1.0\ \mathrm{mol\cdot cm^{-3}}$ 为标准态时的 $\Delta_r^{\neq}H_m(2)$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m(2)$ 的值。

(3)600 K时,以 $p^{\ominus}=100\ \mathrm{kPa}$ 为标准态时的 $\Delta_r^{\neq}H_m(3)$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m(3)$ 的值。

(4) 通过如下循环:

$$(c^{\ominus}{}_2\text{ 或 }p^{\ominus})A(g)+B(g)\rightleftharpoons[A-B]^{\neq}(g)(c^{\ominus}{}_2\text{ 或 }p^{\ominus})$$

$$\Delta S_1\downarrow\qquad\qquad\qquad\Delta S_2\downarrow$$

$$(c^{\ominus}{}_1)A(g)+B(g)\xrightleftharpoons{\Delta_r^{\neq}S_m(1)}[A\cdots B]^{\neq}(g)(c^{\ominus}{}_1)$$

由 $\Delta_r^{\neq}S_m(1)$ 计算 $\Delta_r^{\neq}S_m(2)$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m(3)$;并与(2),(3)的结果比较,讨论标准态的选择对 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 值的影响。

【思路探索】 将过渡态理论的速率常数的计算公式与题给的速率常数与温度的关系式进行对比,可得出反应的活化能 E_a 和指前因子的值;然后结合 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 的计算公式进行计算在不同标准态时的值,需要注意的是 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 与标准态的选取无关。题意所要求的循环所涉及的 $\Delta_r^{\neq}S_m(i)$ 之间的计算结合理想气体的热力学函数进行求解。

【解题过程】 (1) 根据过渡态理论计算速率常数的公式

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)$$

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}e^{n}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

对比题意所给的速率常数与温度的关系式可得 $E_a=-116.65\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,指前因子 $A=2.8\times10^{8}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s})^{-1}$,则

$$\Delta_r^{\neq}H_m(1)=E_a-2RT$$
$$=(116.65-2\times8.314\times600\times10^{-3})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=106.67\ \mathrm{kJ\cdot mol}$$

$$A=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-2}e^{2}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m(1)}{R}\right)$$

$$2.28\times10^{8}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s})^{-1}\doteq\frac{1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times600\ \mathrm{K}}{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}}\times1.0(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$$
$$\times(2.718)^2\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m(1)}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq}S_m(1)=-107.3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

(2) 对于理想气体,$\Delta_r^{\neq}H_m=E_a-nRT$,这与标准态的选择无关,所以

$$\Delta_r^{\neq} H_m(2) = \Delta_r^{\neq} H_m(1) = 106.67\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$2.28\times10^8(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s})^{-1} = \frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times600\ \text{K}}{6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}\times1.0\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\times$$

$$(2.718)^2\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(2)}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(2) = -49.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(3) 同理 $\Delta_r^{\neq} H_m(3) = \Delta_r^{\neq} H_m(1) = 106.67\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$A = \dfrac{k_B T}{h}\left(\dfrac{p^{\ominus}}{RT}\right)^{1-2} e^2\cdot\exp\left(\dfrac{\Delta_r^{\neq} S_m(3)}{R}\right)$代入数据可得

$$2.28\times10^8(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s})^{-1} = \frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times600\ \text{K}}{6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}\times\left(\frac{100\times10^3\ \text{Pa}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times600\ \text{K}}\right)^{-1}$$

$$\times(2.718)^2\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(3)}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(3) = -132.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(4) 根据题目所要求的循环:

$$\begin{array}{ccc}
(c^{\ominus}{}_2)\text{A(g)}+\text{B(g)} & \xrightarrow{\Delta_r^{\neq} S_m(2)} & [\text{A}\cdots\text{B}]^{\neq}\ (\text{g})(c^{\ominus}{}_2) \\
\Delta S_1\downarrow & & \Delta S_2\downarrow \\
(c^{\ominus}{}_1)\text{A(g)}+\text{B(g)} & \xrightarrow{\Delta_r^{\neq} S_m(1)} & [\text{A}\cdots\text{B}]^{\neq}\ (\text{g})(c^{\ominus}{}_1)
\end{array}$$

整个过程的活化熵为

$$\begin{aligned}
\Delta_r^{\neq} S_m(2) &= \Delta S_1 + \Delta_r^{\neq} S_m(1) + \Delta S_2 \\
&= 2R\ln\frac{p_2}{p_1} + \Delta_r^{\neq} S_m(1) + R\ln\frac{p_1}{p_2} = R\ln\frac{c^{\ominus}{}_2}{c^{\ominus}{}_1} + \Delta_r^{\neq} S_m(1) \\
&= 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln1\,000 - 107.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
&= -49.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{array}{ccc}
(p^{\ominus})\text{A(g)}+\text{B(g)} & \xrightarrow{\Delta_r^{\neq} S_m(3)} & [\text{A}\cdots\text{B}]^{\neq}\ (\text{g})(p^{\ominus}) \\
\Delta S_1\downarrow & & \Delta S_2\downarrow \\
(c^{\ominus}{}_1)\text{A(g)}+\text{B(g)} & \xrightarrow{\Delta_r^{\neq} S_m(1)} & [\text{A}\cdots\text{B}]^{\neq}\ (\text{g})(c^{\ominus}{}_1)
\end{array}$$

同理可解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(3) = -132.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

可见 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 的值与标准态的选择无关,而 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 的值与标准态的选择有关,当然 $\Delta_r^{\neq} G_m$ 的值与标准态的选择也有关系。

例 4 血红蛋白热变性是一级反应,不同温度时半衰期如下:$T_1 = 333.2\ \text{K}$,$t_{1/2} = 3\,460\ \text{s}$;$T_2 = 338.2\ \text{K}$,$t'_{1/2} = 530\ \text{s}$。计算 333.2 K时该反应的 $\Delta_r^{\neq} H_m$、$\Delta_r^{\neq} G_m$、$\Delta_r^{\neq} S_m$。已知 Boltzmann 常数 $k_B = 1.380\,6\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$,Plank 常数 $h = 6.626\,2\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$。

【思路探索】 根据阿累尼乌斯定律及一级反应的半衰期公式,求出反应的活化能 E_a,然后结合 $\Delta^{\neq} H_m = E_a - nRT$ 以及热力学函数的性质进行求解。

【解题过程】 由 Arrhenius 公式得

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

则
$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

因是一级反应，故 $k=(\ln 2)/t_{1/2}$，代入上式可得

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}=\left(\frac{8.314\times333.2\times338.2}{338.2-333.2}\times\ln\frac{3460}{530}\right)\text{J·mol}^{-1}=351.6\text{ kJ·mol}^{-1}$$

故 $\Delta^{\neq}H_m=E_a-RT=(351.5\times10^3-8.314\times333.2)\text{ J·mol}^{-1}=348.7\text{ kJ·mol}^{-1}$

又
$$k=\frac{k_BT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}G_m}{RT}\right)$$

$$\Delta^{\neq}G_m=RT\ln\frac{k_BT}{hk}$$

333.2 K 时
$$k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\left(\frac{\ln 2}{3\,460}\right)\text{s}^{-1}=2.003\times10^{-4}\text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_BT}{h}=\left(\frac{1.380\,6\times10^{-23}\times333.2}{6.626\,2\times10^{-34}}\right)\text{s}^{-1}=6.942\times10^{12}\text{ s}^{-1}$$

则 $\Delta^{\neq}G_m=\left(8.314\times333.2\times\ln\frac{6.942\times10^{12}}{2.003\times10^{-4}}\right)\text{ J·mol}^{-1}=105.5\text{ kJ·mol}^{-1}$

据 $\Delta^{\neq}G_m=\Delta^{\neq}H_m-T\Delta^{\neq}S_m$，得

$$\Delta^{\neq}S_m=\frac{\Delta^{\neq}H_m-\Delta^{\neq}G_m}{T}=\left[\frac{(348.7-105.5)\times10^3}{333.2}\right]\text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$
$$=729.9\text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

例5 假定 $2NO+O_2 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$ 的正逆、向反应都是基元反应；正、逆向速率常数分别为 k_+ 和 k_-，实验测得下列数据

T/K	600	645
$k_+/(\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1})$	6.63×10^3	6.52×10^5
$k_-/(\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	8.39	40.7

试求：(1)600 K 及 645 K 时反应的平衡常数 K_c；

(2) 正向反应 Δ_rU_m 及 Δ_rH_m；

(3) 正、逆向反应活化能 E_+ 及 E_-。

(4) 判断原假定是否正确。

【思路探索】 (1) 根据题意，写出正、逆反应的速率表达式及平衡常数 K_c 的表达式，由于平衡时正逆反应速率相等，因此可以得出 $K_c=\frac{k_+}{k_-}$，即关于速率常数的表达式。(2)根据求解热力学函数的结论进行求解。(3) 利用阿累尼乌斯定律代入数据直接进行求解。

【解题过程】 (1) 根据题意，正、逆向反应都是基元反应

$$r_+=k_+[NO]^2[O_2]\quad r_-=k_-[NO_2]^2$$

反应平衡时，$r_+ = r$

所以
$$K_c = \frac{k_+}{k} = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

$$K_c(600\ \mathrm{K}) = \frac{k_+\ (600\ \mathrm{K})}{k_-\ (600\ \mathrm{K})} = \frac{6.63\times10^5}{8.39} = 7.90\times10^4\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3}$$

$$K_c(645\ \mathrm{K}) = \frac{6.52\times10^5}{40.7} = 1.60\times10^4\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3}$$

(2) 根据热力学的结论，平衡常数 K_c 与温度的关系为
$$\frac{\mathrm{d}\ln(K_c/[K_c])}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$
$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

将 K_c 与 T 的数据代入上式，得
$$\Delta_r U_m = 114\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

因为
$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m - (\Delta\nu)RT = \Delta_r U_m - RT$$

所以
$$\frac{\mathrm{d}\ln(K_c/[K_c])}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m + RT}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} + \frac{1}{T}$$
$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) + \ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$\Delta_r H_m = -119\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) 由 Arrhenius 公式 $\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$
$$\ln\frac{k_-\ (T_2)}{k_+\ (T_1)} = \frac{E_+}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$
$$\ln\frac{6.52\times10^5}{6.63\times10^5} = \frac{E_+}{8.314}\left(\frac{1}{600}-\frac{1}{645}\right)$$
$$E_+ = -1.20\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

同理
$$E_- = 113\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(4) 托尔曼曾用统计力学证明，对基元反应来说，活化能是活化分子的平均能量与所有分子平均能量之差，可用下式表示：$E_a = \langle E^*\rangle - \langle E\rangle$。即基元反应的活化能一定大于零。本题解得 $E_- < 0$，说明正向反应不是基元反应。既然正向反应不是基元反应，则逆向反应亦不是基元反应，因此原假定不正确。

例 6 已知反应 C → B 在一定温度范围内，其速率常数与温度的关系式：
$$\lg k = -\frac{4\,000}{T} + 7.0 \quad (k\ \text{的单位为}\ \mathrm{min^{-1}})$$

(1) 求该反应的活化能和指前因子 A；

(2) 若反应在 30 秒时 C 反应掉 50%，问反应温度应控制在多少度？

(3) 若此反应为可逆反应：$\mathrm{C} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$，且正逆反应都是一级，在某一温度时 $k_1 = 10^{-2}\ \mathrm{min^{-1}}$，平衡常数 $K = 4$，如果开始只有C，其初始浓度为 $0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求 30 min 后 B 的浓度。

【思路探索】 (1) 活化能 E_a 和指前因子 A 的求解只要将阿累尼乌斯经验式与题给的速率常数与温度的关系式对比便可求解。(2) 根据一级动力学方程代入数据直接求解。(3) 根据化学方程式的计算求出 $t=30$ min 时 B 的浓度，然后结合平行反应的动力学方程 $\ln\frac{x}{x_e-x}=(k_1+k_2)t$ 代入数据求解。

【解题过程】 (1) 根据题给条件：$\lg k=-\frac{4\ 000}{T}+7.0$，与 Arrhenius 公式 $\lg k=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A$ 相比较可知：

$$E_a=-2.303R(-4\ 000)=2.303\times 8.314\times 4\ 000=76.589\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\lg A=7.0$，所以，$A=10^7$

(2) 从 k 的单位可知该反应为一级反应，其动力学方程为：

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=\frac{1}{30/60}\cdot\ln\frac{1}{1-0.5}=1.386\ \text{min}^{-1}$$

$$\lg k=-\frac{4\ 000}{T}+7.0$$

$$\lg 1.386=-\frac{4\ 000}{T}+7.0$$

所以 $$T=\frac{4\ 000}{7.0\times\lg 1.386}=583.2\ \text{K}$$

(3) 求 B 的浓度

$$\mathrm{C}\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{B}$$

$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x
$t=\infty$	$a-x_e$	x_e

平衡时： $$\frac{x_e}{a-x_e}=K$$

所以 $$x_e=\frac{aK}{1+K}=\frac{0.01\times 4}{1+4}=0.008\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

又 $$\ln\frac{x_e}{x_e-x}=(k_1+k_2)t$$

而 $$k_2=\frac{k_1}{K}=\frac{0.01}{4}=0.002\ 5\ \text{min}^{-1}$$

所以 $$\ln\frac{0.008}{0.008-x}=(0.01+0.002\ 5)\times 30$$

$$x=0.0025\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

例 7 气相反应 $A+2B\longrightarrow D$ 的速率方程为

$$-\frac{dp_A}{dt}=kp_A^x p_B^y$$

恒容条件下实验结果如表：

实验	T/K	$p_{A,0}$/Pa	$p_{B,0}$/Pa	$-\left(\frac{dp_总}{dt}\right)_{t=0}$/Pa·$h^{-1}$	$t_{1/2,A}/h$
1	800	133	13 300	5.32	34.7
2	800	133	26 600	21.28	
3	800	266	26 600		8.675
4	840	13 300	26 600		3.75

(1) 求反应分级数 x 和 y；

(2) 求反应活化能。

【思路探索】 先找出 $p_总$ 和 p_A 的关系，然后分别对 3 组实验数据以 x 级反应求出半衰期，联立方程即可得 x。对阿累尼乌斯公式在 $T_1 \sim T_2$ 间积分可得反应活化能。

【解题过程】 (1) 先找出以 $p_总$ 变化表示的速率与以 p_A 变化表示的速率间的关系

$$\begin{array}{llccc} & A & + \ 2B & \longrightarrow & D \\ t=0 & p_{A,0} & p_{B,0} & & 0 \\ t=t & p_A & p_{B,0}-2(p_{A,0}-p_A) & & p_{A,0}-p_A \end{array}$$

$$p_总 = p_{B,0} - p_{A,0} + 2p_A$$

所以
$$dp_总/dt = 2dp_A/dt$$

对比实验 1 与实验 2

$$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,1} = k \times (133\ \text{Pa})^x(13\ 300\ \text{Pa})^y = \frac{5.32}{2}\text{Pa}\cdot h^{-1}$$

$$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,2} = k \times (133\ \text{Pa})^x(26\ 600\ \text{Pa})^y = \frac{21.28}{2}\text{Pa}\cdot h^{-1}$$

所以
$$\left(\frac{26\ 600}{13\ 300}\right)^y = \left(\frac{21.28}{5.32}\right) = 4$$

所以
$$y = 2$$

实验 1、3 中 B 大大过量，表列的半衰期数据为 A 反应掉一半所需要的时间。

对于实验 1

$$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,1} = kp_{A,0,1}^x p_{B,0,1}^2 = (k \times 13\ 300^2\ \text{Pa}^2)p_{A,0,1}^x = k'p_{A,0,1}^x$$

对于实验 3

$$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,3} = kp_{A,0,3}^x, p_{B,0,3}^2 = (k \times 26\ 600^2\ \text{Pa}^2)p_{A,0,3}^x = k''p_{A,0,3}^x$$

皆为准 x 级反应，按 x 级反应半衰期计算公式

$$t_{1/2,1} = 34.7\ h = \frac{2^{x-1}-1}{(x-1)(k \times 13\ 300^2\ \text{Pa}^2)(133\ \text{Pa})^{x-1}}$$

$$t_{1/2,3} = 8.675\ h = \frac{2^{x-1}-1}{(x-1)(k \times 26\ 600^2\ \text{Pa}^2)(266\ \text{Pa})^{x-1}}$$

二式相除，得 $4 = 4 \times 2^{x-1}$

所以
$$x = 1$$

速率方程为

$$-\frac{dp_A}{dt}=kp_Ap_B^2$$

由实验 1 数据

$$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0}=kp_{A,0}p_{B,0}^2=-\frac{1}{2}\left(\frac{dp_{总}}{dt}\right)_{t=0}$$

$$k(800\text{ K})=\left(\frac{5.32}{2\times133\times13\ 300^2}\right)\text{Pa}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}=1.13\times10^{-10}\ \text{Pa}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$$

(2) 对于实验 4(温度已为 840 K)

$$\frac{p_{A,0}}{p_{B,0}}=\frac{\nu_A}{\nu_B}=\frac{1}{2}\qquad 所以\ p_B=2p_A$$

$$-\frac{dp_A}{dt}=k(840\text{ K})p_Ap_B^2=4k(800\text{ K})p_A^3$$

三级反应的半衰期计算式为

$$t_{1/2}=\frac{3}{2\{4k(840\text{ K})p_{A,0}^2\}}$$

所以 $k(840\text{ K})=\left(\frac{3}{8\times13\ 300^2\times3.75}\right)\text{Pa}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}=5.65\times10^{-10}\ \text{Pa}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$

从阿累尼乌斯公式在二温度 T_1,T_2 间的积分公式,得

$$E_a=R\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\ln\left\{\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\times\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{n-1}\right\}$$

$$=\left[8.314\times\frac{800\times840}{40}\ln\left\{\frac{5.65\times10^{-10}}{1.13\times10^{-10}}\times\left(\frac{840}{800}\right)^2\right\}\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=238.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

历年考研真题评析

例 1 **(武汉大学,2002 年)** 双环[2,1]戊烯在 50 ℃ 的异构化是一个单分子反应,已知 $\lg k(\text{s}^{-1})=14.21-112.40\theta^{-1}$($\theta=2.303RT\text{kJ}^{-1}\cdot\text{mol}$)。试计算阿累尼斯活化能、活化熵和指前因子($A$),讨论得到的活化熵。($k_B=1.380\ 6\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$,$h=6.626\ 2\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$

【思路探索】 由题意所给的速率常数与温度的关系式,对比阿累尼乌斯经验式 $\lg k=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A$ 即可求出活化能 E_a 与指前因子 A,然后根据公式 $A=k_BT/h\times e\times\exp\frac{\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}$ 代入数据求解活化熵 $\Delta^{\neq}S_m$。

【解题过程】 因为 $\lg k(\text{s}^{-1})=14.21-112.40\theta^{-1}=14.21-112.4/2.303RT$

所以 $\ln k=14.21\times2.302-112.4/RT$

根据阿累尼乌斯经验可得,$\lg k=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A$,可得

指前因子 $A = 1.63 \times 10^{14\,\text{s}^{-1}}$

活化能 $E_a = 112.4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

由
$$A = k_B T/h \times e \times \exp \frac{\Delta^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}$$

解得 $\Delta^{\neq} S_m^{\ominus} = 18.20\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta^{\neq} S_m^{\ominus}$ 的数值较小,说明活化络合物在构型上和反应物相差小。

例 2 **(中国石油大学,2000 年)** 反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$ 在一密闭容器中进行。假设速率方程形式为 $v = kp_A^{\alpha} p_B^{\beta}$。

实验发现:

(1) 当初浓度 $p_{A,0} = 200$ mm Hg,$p_{B,0} = 800$ mm Hg 时,反应过程中 $\ln p_A$ 随时间的变化率$\frac{\mathrm{d}\ln p_A}{\mathrm{d}t}$ 与 p_A 无关

(2) 当初浓度 $p_{A,0} = 400$ mm Hg,$p_{B,0} = 800$ mm Hg 时,$\frac{v}{p_A^2}$ 为常数,且测得 500 K 和 510 K 该常数为 $0.200(\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $0.400(\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$

试求:(A)α、β 和 500 K 时的 k

(B) 化学反应活化能 E_a

【思路探索】 (A) 依据题意所给的速率方程的形式结合(1) 和(2) 所给的条件将速率方程进行变形求解 α 和 β。(2) 结合阿累尼乌斯经验式进行求解 E_a。

【解题过程】 反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow C(g) + D(g)$ 速率方程为 $v = kp_A^{\alpha} p_B^{\beta}$,

即:
$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k_A p_B^{\alpha} p_B^{\beta} \qquad ①$$

(A)
$$\frac{\mathrm{d}\ln p_A}{\mathrm{d}t} = k_A p_A^{\alpha} p_B^{\beta} \qquad ②$$

由(1) 知,$\frac{\mathrm{d}\ln p_A}{\mathrm{d}t}$ 与 p_A 无关,由式 ② 得:$\alpha = 1$

由(2) 知,$\frac{v}{p_A^2}$ 为常数,$p_B = 2p_A$,

而
$$v = k_A p_A p_B^{\beta} = k_A p_A (2p_A)^{\beta} = k_A 2^{\beta} p_A^{1+\beta} \qquad ③$$

$$\frac{v}{p_A^2} = \frac{k_A 2^{\beta} p_A^{\beta+1}}{p_A^2} = k_A 2^{\beta} p_A^{\beta-1} = C(\text{常数}),\text{故}:\beta = 1$$

(B) 由 $k_A 2^{\beta} p_A^{\beta-1} = C(\text{常数}) = 2k_A$

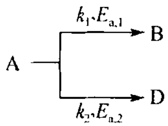
500 K :$C(\text{常数})_1 = 0.200(\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ $k_{A1} = 0.100(\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$

510 K :$C(\text{常数})_2 = 0.400(\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$ $k_{A2} = 0.200(\text{atm} \cdot \text{min})^{-1}$

$$\ln \frac{k_{A2}}{k_{A1}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_a = \frac{R\ln 2}{\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{510}\right)} = 147\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例3 （北京化工大学，2000年）在一恒容反应器中，进行某反应，其机理如右：



(1) 实验测得50 ℃时，产物B与D的物质的量浓度之比$\frac{C_B}{C_D}=2$，且比例不随时间变化。当反应进行10 min时，A的转化率为50%，求速率常数k_1和k_2。

(2) 若温度为60 ℃时，实验测得$\frac{C_B}{C_D}$恒为3，试求活化能$E_{a,1}$与$E_{a,2}$之差。

【思路探索】 (1) 根据题意可知$\frac{k_1}{k_2}=2$，结合平行反应的动力学方程可求出k_1+k_2的表达式，然后求解关于k_1和k_2的二元一次方程。(2) 结合阿累尼乌斯经验式与两个温度下两个平行反应的热力学平衡常数的比进行求解。

【解题过程】 平行反应

(1)50 ℃(323 K) $\frac{k_1}{k_2}=2\quad(k_1+k_2)=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=\frac{1}{10}\ln\frac{1}{1-0.5}=0.0693$

由k_1、k_2的比及和可解得：$k_1=0.0231\ \text{min}^{-1}\quad k_2=0.0462\ \text{min}^{-1}$

(2)60 ℃(333 K)有： $\frac{k_{1,333}}{k_{2,333}}=3$ ①

50 ℃(323 K)有： $\frac{k_{1,323}}{k_{2,323}}=2$ ②

式①÷②得$\frac{k_{1,333}}{k_{2,333}}\frac{k_{2,323}}{k_{1,323}}=1.5$ ③

两边取对数并联立引阿累尼乌斯方程，得

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln 1.5=\ln\frac{k_{1,333}}{k_{1,323}}-\ln\frac{k_{2,333}}{k_{2,323}}=\frac{E_{a,1}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)-\frac{E_{a,2}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$
$$=\frac{E_{a,1}-E_{a,2}}{R}\left(\frac{1}{323}-\frac{1}{333}\right)$$

解得： $E_{a,1}-E_{a,2}=36\,258\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

本章教材习题全解

1. 在300 K时，将1.0 g O_2(g)和0.1 g H_2(g)在1.0 dm^3的容器内混合，试计算每秒种、每单位体积内分子碰撞的总数，设O_2(g)和H_2(g)为硬球分子，其直径分别为0.339 nm和0.247 nm。

【思路探索】 首先由公式 $d_{AB}=\dfrac{d_A+d_B}{2}$，$\mu=\dfrac{M_AM_B}{M_A+M_B}$ 分别求得 d_{AB} 和 μ，再利用双分子碰撞频率公式 $Z_{AB}=\pi d_{AB}^2L^2\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\mu}}[A][B]$ 进行求解。

【解题过程】 依题意得：

$$\mu=\frac{M_AM_B}{M_A+M_B}=\frac{32\times2.016}{32+2.016}=1.897\times10^{-3}\ \mathrm{kg/mol}$$

$$d_{AB}=\frac{d_A+d_B}{2}=\frac{0.339\times10^{-9}+0.247\times10^{-9}}{2}=2.93\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$[A]=\frac{N_A}{V}\cdot\frac{1}{L}=\frac{\frac{1}{32}}{10^{-3}}\times6.02\times10^{-23}=1.881\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$[B]=\frac{N_B}{V}\cdot\frac{1}{L}\frac{\frac{0.1}{2.016}}{10^{-3}}\times6.02\times10^{-23}=2.986\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2L^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}[A][B]=3.14\times(2.93\times10^{-10})^2\times(6.02\times10^{-23})$$
$$\times\sqrt{\frac{8\times8.314\times300}{3.14\times1.897\times10^{-9}}}\times(1.881\times10^{25})\times(2.986\times10^{25})$$
$$=2.77\times10^{35}\ \mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$$

2. 请计算在恒容下，温度为 300 K 每增加 10 K 时，

(1) 计算碰撞频率增加的百分数；

(2) 计算碰撞时分子连心线上的相对平动能超过 $E_c=80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 的活化分子对的增加百分数；

(3) 由上述结果可得出什么结论？

【解题过程】 由分子碰撞公式 $Z_{AB}=\pi d_{AB}^2L^2\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\mu}}[A][B]$ 知：

恒容时，碰撞频率 $Z_{AB}=AT^{1/2}$，当温度变化不大时，$\Delta Z_{AB}=A\Delta T^{1/2}$

则碰撞频率增加的频率为

$$\frac{\Delta Z_{AB}}{Z_1}=\frac{A\Delta T^{1/2}}{AT_1^{1/2}}=\frac{T_2^{1/2}-T_1^{1/2}}{T_1^{1/2}}$$

当 $T=300$ K 时，增加 10 K 到 310 K 温度有

$$\frac{\Delta Z_{AB}}{Z_1}=\frac{310^{1/2}-300^{1/2}}{300^{1/2}}\approx1.66\%$$

(2) 根据有效碰撞公式有 $q=\exp\left(\dfrac{-E_c}{RT}\right)$ 有

$$\frac{\mathrm{d}\ln q}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}q}{q\mathrm{d}T}=\frac{E_c}{RT^2}$$

当 $T=300$ K 时，增加 10 K 到 310 K 温度有

$$\frac{\Delta q}{q}=\frac{E_c}{RT^2}\Delta T=\frac{80\ 000}{8.314\times300^2}\times10=108\%$$

活化分子增加的百分数为 108%

(3) 通过计算知道当温度升高时,碰撞频率增加不大,而活化分子数加倍增加。温度升高时,活化分子数加倍增加是提高反应速率的主要因素,而碰撞频率则作用不大。

3. 300 K时,A和B反应的速率反应常数为$k = 1.18 \times 10^5 (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,反应活化能$E_a = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,(1) 用简单碰撞理论估算,具有足够能量能引起反应的碰撞数占总数碰撞数的比例;(2) 估算反应的概率因子的值。已知A和B的直径分别为0.3 nm和0.4nm,假定A和B的相对分子质量都为50。

【解题过程】 依题意得:

(1) 根据有效碰撞分子公式$q = \exp\left(-\dfrac{E_c}{RT}\right)$有

其中 $$E_c = E_a - 0.5RT = 40 - 0.5 \times 8.314 \times 300 \text{ kJ/mol}$$

所以 $$q = \exp\left(-\frac{40 - 0.5 \times 8.314 \times 300}{8.314 \times 300}\right) = 1.8 \times 10^{-7}$$

(2) $$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \frac{50 \times 50}{50 + 50} = 25 \text{ g/mol}$$

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} = \frac{0.3 \times 10^{-9} + 0.4 \times 10^{-9}}{2} = 0.35 \times 10^{-9} \text{ m}$$

由简单碰撞速率常数公式得:

$$k = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$= 3.14 \times (0.35 \times 10^{-9})^2 \times (6.02 \times 10^{-23}) \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 300}{3.14 \times 25 \times 10^{-3}}} \times (1.8 \times 10^{-7})$$

$$= 21.0 [(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$P = \frac{k_{实验}}{k_{理论}} = \frac{1.18 \times 10^5}{21 \times 10^6} = 5.6 \times 10^{-3}.$$

4. 已知乙炔气体的热分解是二级反应,发生反应的临界能$E_c = 190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,分子直径为0.5 nm,试计算:(1)800 K、100 kPa时,单位时间、单位体积内的碰撞数;(2) 上述反应条件下的速率常数;(3) 上述反应条件下的初始反应速率。

【思路探索】 根据理想气体状态方程$p = cRT$,以及双分子碰撞频率$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\dfrac{RT}{\pi M_A}} [A]^2$及双分子反应速率常数$k = 2\pi d_A^2 L \sqrt{\dfrac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\dfrac{E_c}{RT}\right)$代入数据直接进行求解。

【解题过程】 依题意得:

(1) 由$[A] = \dfrac{N_A}{V} \cdot \dfrac{1}{L}$, $pV = nRT$和$N_A = nL$得

$$[A] = \frac{p}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800 \text{ K}} = 15.03 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} [A]^2$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9} \text{m})^2 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})^2 \times (15.03 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})^2 \times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800 \text{ K}}{3.14 \times 26 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$= 3.67 \times 10^{34}\ \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

(2)$k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\dfrac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\dfrac{E_c}{RT}\right)$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\ \text{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times \sqrt{\frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800\ \text{K}}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$\times \exp\left(-\frac{190\ 400}{8.314 \times 800}\right)$$

$$= 9.97 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3)$r = k[\text{A}]^2 = 9.97 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (15.03\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2$

$= 0.023\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

5. 有基元反应 $Cl(g) + H_2(g) \longrightarrow HCl(g) + H(g)$,已知它们的摩尔质量和直径分别为

$$M_{Cl} = 35.45\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_{H_2} = 2.016\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$d_{Cl} = 0.20\ \text{nm}, d_{H_2} = 0.15\ \text{nm}。$$

(1) 请根据碰撞理论计算该反应的指前因子 A(令 $T = 350$ K);

(2) 在 250 ~ 450 K 的范围内,实验测得 $\lg[A/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})] = 10.08$,求概率因子 P。

【解题过程】 依题意得

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \frac{34.45 \times 10^{-3} \times 2.016 \times 10^{-3}}{(34.45 + 2.016) \times 10^{-3}} = 1.908 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}$$

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} = \frac{0.2 \times 10^{-9} + 0.15 \times 10^{-9}}{2} = 1.75 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

$$A_{理论} = 3.14 \times (0.175 \times 10^{-9}\text{m})^2 \times 6.022 \times 10^{24}\ \text{mol}^{-1} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 350\ \text{K}}{3.14 \times 1.91 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 1.14 \times 10^8 (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.14 \times 10^{11} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}。$$

若与 Arrhenius 经验式比较,考虑 E_c 与 E_a 的差值,则

$$A_{理论,2} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} = 1.88 \times 10^{11} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2)$P = \dfrac{A_{实验}}{A_{理论,2}} = \dfrac{1.202 \times 10^{10} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1.88 \times 10^{11} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 0.064$

6. 已知液态松节油萜的消旋作用是一级反应,在 458 K 和 510 K 时速率常数分别为 $k(458\ \text{K}) = 2.2 \times 10^{-5}\ \text{min}^{-1}$ 和 $k(510\ \text{K}) = 3.07 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$。试求反应的实验活化能 E_a,以及在平均温度时的活化焓 $\Delta_r^{\neq} H_m$、活化熵 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq} G_m$。

【思路探索】 由阿累尼斯公式$\dfrac{d\ln k}{dT} = \dfrac{E_a}{RT^2}$,凝聚相反应 $\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - RT$,以及过渡态理论计算速率常数公式 $k = \dfrac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\dfrac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right) \exp\left(-\dfrac{\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$进行变形代入数据进行计算。

【解题过程】 依题意由阿累尼乌斯公式得:

$$E_a = \ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T} = \ln\frac{3.07\times10^{-3}}{2.2\times10^{-3}}\times\frac{458\times510\times8.314}{510-458} = 184.43\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

平均温度 $$\overline{T} = \frac{T_1+T_2}{2} = \frac{458+510}{2} = 484\ \text{K}$$

$$E_a = \ln\frac{k(484\ \text{K})}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T} = \ln\frac{k(484\ \text{K})}{2.2\times10^{-3}}\times\frac{458\times484\times8.314}{484-458} = 184.43\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以 $$k(484\ \text{K}) = 4.95\times10^{-6}\ \text{s}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq}H_m &= E_a - RT\\ &= 184.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times484\ \text{K}\\ &= 180.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}\end{aligned}$$

$$k = \frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}}{}\right)$$

$$4.95\times10^{-6}\ \text{s}^{-1} = \frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times484\ \text{K}}{6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\times\exp\left(-\frac{180.4\times10^3}{8.314\times484}\right)$$

解得 $$\Delta_r^{\neq}S_m = 22.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq}G_m &= \Delta_r^{\neq}H_m - T\Delta_r^{\neq}S_m = 180\cdot4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 484\ \text{K}\times22.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\\ &= 169.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

7. 298 K时，某化学反应加了催化剂后，其活化熵和活化焓比不加催化剂时分别下降了 $10\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $10\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求在加催化剂前后两个速率常数的比值。

【解题过程】 由公式 $k_s = \frac{k_BT_s}{h}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT_s}\right)$ 得

$$\ln\frac{k_1}{k_0} = \frac{\Delta_r^{\neq}S_{m,1}-\Delta_r^{\neq}S_{m,0}}{R} - \frac{\Delta_r^{\neq}H_{m,1}-\Delta_r^{\neq}H_{m,0}}{RT} = \frac{-10}{8.314} - \frac{-10\ 000}{8.314\times298} = 2.833\ 2$$

$$\frac{k_1}{k_0} = 17$$

8. 298 K时有两个级数相同的基元反应A和B，设两个反应的活化焓相同，但速率常数却不同，$k_A = 10k_B$，试计算两个反应的活化熵的差值。

【解题过程】 因为 A、B 活化焓相同，且 $k_A = 10k_B$

由公式得 $k_B = \frac{k_BT_s}{h}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m}{RT_2}\right)$ 得 $\ln\frac{k_A}{k_B} = \frac{\Delta_r^{\neq}S_{m,A}-\Delta_r^{\neq}S_{m,B}}{R}$

$$\Delta_r^{\neq}S_{m,A} - \Delta_r^{\neq}S_{m,B} = R\ln\frac{k_A}{k_B} = (8.314\times\ln10)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 19.14\ \text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$$

9. 双环戊烯单分子气相热分解反应，在483 K时的速率常数 $k(483\ \text{K}) = 2.05\times10^{-4}\ \text{s}^{-1}$，在545 K时的速率常数 $k(545\ \text{K}) = 1.86\times10^{-2}\ \text{s}^{-1}$。已知 $k_B = 1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$h = 6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$。试计算：(1) 反应的活化能 E_a；(2) 反应在500 K时的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 和活化熵 $\Delta_r^{\neq}S_m$。

【解题过程】 依题意有

(1) 由阿累尼乌斯公式得：

$$E_a = \ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T} = \ln\frac{1.86\times10^{-2}}{2.05\times10^{-4}}\times\frac{483\times545\times8.314}{545-483} = 15.912\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $$\Delta_r^{\neq}H_m + nRT = \Delta_r^{\neq}H_m + RT = E_a$$

$$\Delta_r^{\neq} H_m(500\ \mathrm{K}) = E_a - RT = 15.912 - 8.314 \times 500 = 154.96\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S^{\ominus}{}_m}{R}\right) = \frac{k_B Te}{h} \exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S^{\ominus}{}_m}{R}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S^{\ominus}{}_m}{R}\right) = \frac{Ah}{k_B Te} = \frac{3.32 \times 10^{13} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 500 \times 2.718} = 1.173$$

$$\Delta^{\neq} S_m^{\ominus} = 1.327\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

10. 在1 000 K时,实验测得气相反应 $C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3$ 的速率常数表达式为 $k/\mathrm{s^{-1}} = 2.0 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{363\ 800\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$,设这时$\frac{k_B T}{h} = 2.0/10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$。(1) 试计算反应的半衰期 $t_{1/2}$;(2) 试计算 $C_2H_6(g)$ 分解反应的活化熵 $\Delta_r^{\neq} S_m$;(3) 已知1 000 K时该反应的标准熵应 $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = 74.1\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$,试将此值与(2)中所得的 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值比较,定性地讨论该反应的活化配合物的性质。

【解题过程】 依题意得:

$$(1) k = \left[2.0 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{363\ 800}{8.314 \times 1\ 000}\right)\right] \mathrm{s^{-1}} = 1.98 \times 10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$$

因其为一级反应

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \left(\frac{\ln 2}{0.019\ 8}\right)\ \mathrm{s} = 35.0\ \mathrm{s}$$

(2) 因为 $k/\mathrm{s^{-1}} = 2.0 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{363\ 800\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$ 且由 Arrhenius 公式 $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

所以两个公式对比可知 $A = 2.0 \times 10^{17}\ \mathrm{s^{-1}}$

由 $A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)$ 得

$$\Delta_r^{\neq} S_m = \left[\ln A - \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - 1\right] R$$
$$= \{[\ln(2.0 \times 10^{17}) - \ln(2 \times 10^{13}) - 1] \times 8.314\}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$= 68.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

(3) $\Delta^{\neq} S_m$ 与 $\Delta^{\neq} S_m^{\ominus}$ 数据相似,说明活化配合物和生成物 $CH_3 \cdot$ 构型相仿。

11. 某顺式偶氮烷烃在乙醇溶液中不稳定,通过计量其分解放出的 $N_2(g)$ 来计算其分解的速率常数 k 值,不同温度下测定的一系列 k 值如下:

T/K	248	252	256	260	264
$k/(10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}})$	1.22	2.31	4.39	8.50	14.3

试计算该反应在298 K时的实验活化能能 E_a,活化焓 $\Delta_r^{\neq} H_m$、活化焓熵 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq} G_m$。

【思路探索】 由阿累尼乌斯公式,得 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$,以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作直线,求斜率 E_a,$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - nRT$ 也可求解;再根据298 K时的 k 值,代入速率常数公式(过渡态理论)求得 $\Delta_r^{\neq} S_m$,从而 $\Delta_r^{\neq} G_m$ 也可得到求解。

【解题过程】 依题意得：
由 Arrhenius 公式得

$$\ln\frac{k}{s^{-1}}=-\frac{E_a}{RT}+\ln\frac{A}{s^{-1}}$$

由题给数据求得

$(1/T)/K^{-1}$	0.004 03	0.003 97	0.003 91	0.003 85	0.003 79
$\ln(k/s^{-1})$	−9.01	−8.37	−7.73	−7.07	−6.55

用上表的数据作图，得一条直线。并对其用 $\ln\frac{k}{s^{-1}}=-\frac{E_a}{RT}+\ln\frac{A}{s^{-1}}$ 进行线性拟合得：

$$\ln\frac{k}{s^{-1}}=-\frac{1.08\times10^4}{T/K}+34.4$$

即有
$$-\frac{E_a}{RT}=-\frac{1.08\times10^4}{T}$$

$$E_a=1.08\times10^4\times R=1.08\times10^4\times8.314=89.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}H_m=E_a-RT=87.4\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$k=\frac{k_BT}{h}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)$$

$$\ln\frac{k(298\ K)}{s^{-1}}==\frac{1.08\times10^4}{298}+34.4=-1.841\ 6$$

$$k(298\ K)=0.158\ 6\ s^{-1}$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)=\frac{kh}{k_BT}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)=\frac{0.158\ 6\times6.626\times10^{-34}}{1.38\times10^{-23}\times298}\exp\left(\frac{87\ 400}{8.314\times298}\right)=53.4$$

$$\Delta_r^{\neq}S_m=33.1\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}G_m=\Delta_r^{\neq}H_m-T\Delta_r^{\neq}S_m=77.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

12. 某基元反应 $A(g)+B(g)\longrightarrow P(g)$，设在 298 K 时的速率常数 $k_A(298\ K)=2.777\times10^{-5}\ Pa^{-1}\cdot s^{-1}$；308 K 时，$k_B(308\ K)=5.55\times10^{-5}\ Pa^{-1}\cdot s^{-1}$，若 A(g) 和 B(g) 的原子半径和摩尔质量分别为 $r_A=0.36\ nm$，$r_B=0.41\ nm$，$M_A=28\ g\cdot mol^{-1}$，$M_B=71\ g\cdot mol^{-1}$，试求在 298 K 时，(1) 该反应的概率因子 P；(2) 反应的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq}G_m$。

【解题过程】 依题意得

(1) $$\mu=\frac{M_AM_B}{M_A+M_B}=\frac{28\times10^{-3}\times71\times10^{-3}}{28\times10^{-3}+71\times10^{-3}}=2.0\times10^{-2}\ kg/mol$$

$$d_{AB}=r_A+r_B=0.36\times10^{-9}+0.41\times10^{-9}=7.7\times10^{-10}\ m$$

由阿累尼乌斯公式得：

$$E_a=\ln\frac{k_2}{k_1}\frac{T_1T_2R}{T_2-T}=\ln\frac{5.55\times10^{-5}}{2.777\times10^{-5}}\times\frac{308\times298\times8.314}{308-298}=52.84\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$k=P\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_{a,c}}{RT}\right)$$

$$P=\frac{k\exp\left(\frac{E_{a,c}}{RT}\right)}{\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}}$$

$$=\frac{0.0688\exp\left(\frac{55\ 300}{8.314\times 298}\right)}{3.142\times(7.70\times10^{-10})^2\times6.022\times10^{23}\times\sqrt{\frac{8\times8.314\times298\times2.718}{3.142\times2.01\times10^{-2}}}}$$

$$=0.328$$

(2) $\Delta_r^{\neq}H_m=E_{a,c}-2RT=(55\ 300-2\times8.314\times298)\ J\cdot mol^{-1}=50.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)=\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)=\frac{k_BT}{khc^{\ominus}}$$

$$=\frac{1.38\times10^{-23}\times298}{0.0688\times6.626\times10^{-34}\times1\ 000}=9.02\times10^{10}$$

$$\Delta_r^{\neq}G_m=8.314\times298\times\ln(9.02\times10^{10})\ J\cdot mol^{-1}=62.6\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}S_m=\frac{\Delta_r^{\neq}H_m-\Delta_r^{\neq}G_m}{T}=\frac{50\ 300-62\ 500}{298}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=-40.9\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

13. 对于基元反应 $Cl(g)+H_2(g)\longrightarrow HCl(g)+H(g)$，由简单碰撞理论及实验数据求得概率因子 $P=0.11$，指前因子 $A\approx10^{11}(mol\cdot dm^{-3})^{-1}\cdot s^{-1}$。设每个自由度的配分函数的近似值分别为 $f_t\approx10^{10}$，$f_r\approx10$，$f_v\approx1$。请通过计算判断该反应的过渡态构型是线性的还是非线性的？

【解题过程】 依题意得

$$k=\frac{k_BT}{h}\frac{(f_t^3f_r^2f_v^{9-6})^{\neq}}{(f_t^3)_{Cl}(f_t^3f_r^2f_v)_{H_2}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$ 有

由过渡态理论有

$$A=\frac{k_BTL\times10^3}{h}\frac{q_{AB}^{\neq}}{q_Aq_B}\neq10^{39}\frac{q_{AB}^{\neq}}{q_Aq_B}$$

$$q_{Cl}=q_t^3q_r^0q_v^0=q_r^3,q_{H_2}=q_t^3q_r^2q_v^1$$

$$q^{\neq}(\text{线性})=q_t^3q_r^2q_v^3,q^{\neq}(\text{非线性})=q_t^3q_r^3q_v^2$$

$$A_{\text{线性}}(TST)=10^{39}\frac{q^{\neq}(\text{线性})}{q_{Cl}q_{H_2}}=10^{39}\frac{q_t^3q_r^2q_v^3}{q_t^3q_r^0q_v^0q_t^3q_r^2q_v^1}=10^{39}\frac{q_v^2}{q_t^3}=10^9$$

$$A_{\text{非线性}}(TST)=10^{39}\frac{q^{\neq}(\text{非线性})}{q_{Cl}q_{H_2}}=10^{39}\frac{q_t^3q_r^2q_v^3}{q_t^3q_r^0q_v^0q_t^3q_r^2q_v^1}=10^{39}\frac{q_r^1q_v^1}{q_t^3}=10^{10}$$

$$P_{\text{线性}}=\frac{A_{\text{线性}}(TST)}{A(SCT)}=\frac{10^9}{10^{11}}=0.01$$

$$P_{\text{非线性}}=\frac{A_{\text{非线性}}(TST)}{A(SCT)}=\frac{10^{10}}{10^{11}}=0.1\approx P_{\text{实}}$$

则该反应的过渡态结构是非线性的

14. 已知两个非线性分子 A 和 B 反应，生成非线性活化配合物 $AB^{\neq}$，设形成活化络合物后全部转变成生成物，$\frac{k_BT}{h}=1.0\times10^{13}\ s^{-1}$，每个运动自由度的配分函数的近似值分别为 $f_t=10^8\ cm^{-1}$，$f_r=10$，$f_v=1.1$，不考虑电子配分函数的贡献，求证该反应

的速率常数为 $k/(\mathrm{mol^{-1}\cdot cm^3\cdot s^{-1}}) = 9.7\times10^3\exp\left(-\dfrac{E_0}{RT}\right)$

【解题过程】 根据过渡态理论有

$$k=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}\frac{(f_\mathrm{t}^3f_\mathrm{r}^3f_\mathrm{v}^{[3(N_\mathrm{A}+N_\mathrm{B})-7]})^{\neq}}{(f_\mathrm{t}^3f_\mathrm{r}^3f_\mathrm{v}^{3N_\mathrm{A}-6})_\mathrm{A}(f_\mathrm{t}^3f_\mathrm{r}^3f_\mathrm{v}^{3N_\mathrm{B}-6})_\mathrm{B}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$\begin{aligned}k&=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}\frac{f_\mathrm{v}^5}{f_\mathrm{t}^3f_\mathrm{r}^3}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\\&=10^{13}\,\mathrm{s^{-1}}\times\frac{(1.1)^5}{[(10^3\,\mathrm{cm^{-1}}\cdot(10)^3]}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\\&=1.61\times10^{-14}\ \mathrm{cm^3\cdot s^{-1}}\times\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\\&=9.7\times10^9\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}\times\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\end{aligned}$$

15. 丁二烯气相二聚反应，反应速率常数 k 为

$$k/(\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}})=9.2\times10^9\exp\left(-\frac{199\ 200\mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$$

(1) 用过渡态理论计算该反应在 600 K 时的指前因子，已知 $\Delta_\mathrm{r}^{\neq}S_\mathrm{m}=-60.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$；

(2) 若有效碰撞直径 $d=0.5$ nm，用简单的碰撞理论计算该反应的指前因子；

(3) 通过计算讨论概率因子 P 与活化熵 $\Delta_\mathrm{r}^{\neq}S_\mathrm{m}$ 的关系。

【解题过程】 依题意得

(1)
$$\Delta_\mathrm{r}^{\neq}H_\mathrm{m}=E_\mathrm{a}-2RT$$

$$k_\mathrm{TST}=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_\mathrm{r}^{\neq}S_\mathrm{m}^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{r}^{\neq}H_\mathrm{m}^\ominus}{RT}\right)$$

$$k_\mathrm{TST}=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\times e^2\times\exp\left(\frac{\Delta_\mathrm{r}^{\neq}S_\mathrm{m}^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right)$$

$$\begin{aligned}A_\mathrm{TST}&=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}(c^\ominus)^{-1}\times e^2\times\exp\left(\frac{\Delta_\mathrm{r}^{\neq}S_\mathrm{m}^\ominus}{R}\right)\\&=\frac{1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times600\ \mathrm{K}}{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}}\times(1.0\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\times(2.718)^2\times\\&\quad\exp\left(\frac{-60.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\right)\\&=6.15\times10^{10}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}\end{aligned}$$

(2) 由题意知此碰撞为相同分子的双分子反应，根据简单碰撞理论有

$$k_\mathrm{SCT}(\mathrm{T})=2\pi d_\mathrm{AA}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_\mathrm{A}}}\exp\left(-\frac{E_\mathrm{c}}{RT}\right)=2\pi d_\mathrm{AA}^2L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi M_\mathrm{A}}}\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right)$$

所以指前因子
$$A=2\pi d_\mathrm{AA}^2L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi M_\mathrm{A}}}$$

又
$$M_\mathrm{A}=54\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

则
$$\begin{aligned}A_\mathrm{SCT}&=2\pi d_\mathrm{AA}^2L\sqrt{\frac{RTe}{\pi M_\mathrm{A}}}\\&=2\times3.14\times(0.5\times10^{-9}\mathrm{m})^2\times6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}\times\end{aligned}$$

$$\sqrt{\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 600\ \text{K}\times 2.718}{3.14\times 54\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$
$$=2.67\times 10^{11}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(3)
$$P=\frac{A_{实}}{A(\text{SCT})}=\frac{9.2\times 10^{9}}{2.67\times 10^{11}}=0.0345$$

$$P\approx\frac{A(\text{TCT})}{A(\text{SCT})}=\frac{\frac{k_BT}{h}e^2(c^{\ominus})^{-1}}{2.67\times 10^{11}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)=3.46\times 10^2\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

16. 基元反应 $O_2(g)+NO(g)\longrightarrow NO_2(g)+O_2(g)$,在 200 ~ 320 K 间由实验测得 $E_a=20.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$A=6.0\times 10^8\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$,以 $c^{\ominus}=1.0\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 为标准态,求该反应在 270 K 时的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq}G_m$。(2) 若以 $p^{\ominus}=100$ kPa 为标准态,则 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 又为何值?$\Delta_r^{\neq}H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq}G_m$ 又将如何?

【解题过程】
$$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m+nRT$$
$$20.8=\Delta_r^{\neq}H_m+2\times 8.314\times 270$$

所以
$$\Delta_r^{\neq}H_m=16.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$A=\frac{k_BT}{h}e^2(c^{\ominus})^{1-2}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)=\frac{k_BTe^2}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

$$\Delta^{\neq}S_m=R\ln\frac{Ahc^{\ominus}}{k_BTe^2}=\left(8.314\times\ln\frac{6.0\times 10^3\times 6.626\times 10^{-34}\times 1}{1.38\times 10^{-23}\times 270\times 2.718^2}\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=-92.66\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}H_m=T\Delta_r^{\neq}S_m+\Delta_r^{\neq}G_m$$
$$16.3=270\times(-0.09266)+\Delta_r^{\neq}G_m$$

所以
$$\Delta_r^{\neq}G_m=41.32\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 当以 $p^{\ominus}=100$ kPa 时

$\Delta_r^{\neq}H_m$ 不变,而

$$A=\frac{k_BT}{h}e^n\left(\frac{p^{\ominus}}{RT}\right)^{1-2}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)=\frac{k_BRT^2e^2}{hp^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

$$\Delta^{\neq}S_m=R\ln\frac{Ahp^{\ominus}}{k_BPT^2e^2}$$
$$=\left(8.314\times\ln\frac{6.0\times 10^8\times 6.626\times 10^{-34}\times 100000}{1.38\times 10^{-23}\times 8.314\times 270^2\times 2.718^2}\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=-61.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta_r^{\neq}H_m=T\Delta_r^{\neq}S_m+\Delta_r^{\neq}G_m$ 代入数据可得,
$$16.3=270\times(-0.0611)+\Delta_r^{\neq}G_m$$

所以
$$\Delta_r^{\neq}G_m=32.80\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

17. 对于双原子气体反应 $A(g)+B(g)\longrightarrow AB(g)$,请分别用碰撞理论和过渡理论的统计方法写出速率常数的计算式。在什么条件下两者完全相等?是否合理?

【解题过程】 依题意得

根据过渡态理论的统计方法写出速率常数的计算式为

$$k=\frac{k_B T}{h}L\frac{f^{\neq}}{f_A f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)=\frac{k_B T}{h}L e^m\frac{f^{\neq}}{f_A f_B}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

简单碰撞理论：

$$k_{SCT}(T)=\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)=\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

两者相等的条件是

$$\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}=\frac{k_B T}{h}L e^m\frac{f^{\neq\prime}}{f_A f_B}$$

但不合理。

18. Lindemann 单分子反应理论认为，单分子反应的历程为

①$A+M\xrightarrow{k_1}A^*+M$

②$A^*+M\xrightarrow{k_2}A+M$

③$A^*\xrightarrow{k_3}P$

(1) 请用推导证明，反应速率方程为 $r=\dfrac{k_1k_3[A][M]}{k_2[M]+k_3}$；

(2) 请应用简单碰撞理论计算 469 ℃ 时的 k_1，已知 2- 丁烯的 $d=0.5$ nm，$E_a=263\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；

(3) 若反应速率方程写成 $r=k_u[A]$，且 k_∞ 为高压极限时的表观速率常数，请计算 $k_u=\dfrac{k_\infty}{2}$ 的压力 $p_{1/2}$，已知 $k_\infty=1.9\times10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}$；

(4) 实验测得丁烯异构化在 469 ℃ 时的 $p_{1/2}=0.532$ Pa，试比较理论计算的 $p_{1/2}$(理论) 与实验值 $p_{1/2}$(实验) 之间的差异，对此你有何评论？

【解题过程】 依题意得

(1) 用稳态近似法将中间产物浓度用反应物浓度代替：

$$\frac{d[A^*]}{dt}=k_1[A][M]-k_2[A^*][M]-k_3[A^*]=0$$

$$[A^*]=\frac{k_1[A][M]}{k_2[M]+k_3}$$

$$r=\frac{d[P]}{dt}=\frac{k_1k_3[A][M]}{k_2[M]+k_3}$$

(2)$k(469+273)=2\pi d_{AA}^2 L\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M_A}}\exp\left(-\dfrac{E_c}{RT}\right)=2\pi d_{AA}^2\sqrt{\dfrac{8RTe}{\pi M_A}}\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$

$$=2\times\pi\times(56.104\times10^{-3})^2\times6.02\times10^{23}\times\sqrt{\frac{8.314\times(273+469)\times2.718}{3.14\times56.104\times10^{-3}}}$$

$$\exp\left(\frac{263\times10^3}{8.314\times(469+273)}\right)$$

$=8.906\times10^{-11}(\mathrm{mol\cdot m^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}$

$$k_pRT=k(469+273)$$

$$k_p\times8.314\times(469+273)=8.906\times10^{-11}$$

$$k_p=1.444\times10^{-14}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$$

(3) 高压时可简化为

$$r=\frac{k_1k_3[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}]+k_3}\xrightarrow{k_2[\mathrm{M}]>k_3}\frac{k_1k_3[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}]}=\frac{k_1k_3}{k_2}[\mathrm{A}]=k_\infty[\mathrm{A}]$$

已知 $r=k_a[\mathrm{A}]$，$k_\infty=\frac{k_1k_3}{k_2}$，则

$$k_u=\frac{r}{[\mathrm{A}]}=\frac{k_1k_3[\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}]+k_3}=\frac{k_1k_3/k_2}{1+\frac{k_3}{k_2[\mathrm{M}]}}=\frac{k_\infty}{1+\frac{k_3}{k_2[\mathrm{M}]}}$$

当 $k_u=\frac{1}{2}k_\infty$ 时：

$$\frac{1}{2}k_\infty=\frac{k_\infty}{1+\frac{k_3}{k_2[\mathrm{M}]}}$$

$$[\mathrm{M}]=\frac{k_3}{k_2}=\frac{k_\infty}{k_1}=\frac{1.9\times10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}}{9.10\times10^{-11}(\mathrm{mol\cdot m^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}}=0.209\times10^6\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$p_{1/2}=cRT=0.209\times10^6\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times742\ \mathrm{K}$$
$$=1.29\times10^9\ \mathrm{Pa}$$

(4) 用简单碰撞理论计算的 $p_{1/2}$ 值大于实验值，说明反应机理不一定完全符合实际情况。

19. 298 K 时，反应 $N_2O_4(g)\underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}2NO_2(g)$ 的速率常数 $k_1=4.80\times10^4\ \mathrm{s^{-1}}$，已知 $N_2O_4(g)$ 和 $NO_2(g)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 $\Delta_rG_m^\ominus(N_2O_4,g)=97.73\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 $\Delta_fG_m^\ominus(NO_2,g)=51.25\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。请计算：(1) 在 298 K 时，$N_2O_4(g)$ 的初始压力为 100 kPa，$NO_2(g)$ 的平衡分压；(2) 该反应的驰豫时间 τ。

【解题过程】 依题意得

(1) 由反应方程得：

$$\Delta_fG_m^\ominus(N_2O_4,g)+\Delta_rG_m^\ominus(298\ \mathrm{K})=2\Delta_fG_m^\ominus(NO_2,g)$$
$$97.73+\Delta_fG_m^\ominus(298\ \mathrm{K})=2\times51.25$$
$$\Delta_fG_m^\ominus(298\ \mathrm{K})=4.77\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$K^\ominus=\exp\left(-\frac{\Delta_rG_m^\ominus}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{4.77\times10^3}{8.314\times298}\right)=0.146$$
$$K^\ominus{}_p=\frac{(p_{NO_2}/p^\ominus)^2}{p_{N_2O_4}/p^\ominus}=\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}\frac{1}{p^\ominus}=K_p\cdot\frac{1}{p^\ominus}$$
$$K_p=K^\ominus{}_p\cdot p^\ominus=0.146\times100\ \mathrm{kPa}=14.6\ \mathrm{kPa}$$
$$k_{-2}=\frac{k_1}{K_p}=\frac{4.80\times10^4\ \mathrm{s^{-1}}}{14.6\ \mathrm{kPa}}=3\,287.7\ \mathrm{kPa\cdot s^{-1}}$$

$$N_2O_4(g)\ \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\ 2NO_2(g)$$

$t=0$	$p^\ominus$	0
$t=t$	$p^\ominus-\frac{1}{2}p$	p

$$K_p = \frac{p^2}{p^{\ominus} - \frac{1}{2}p} = \frac{p^2}{100\ \text{kPa} - \frac{1}{2}p} = 14.6\ \text{kPa}$$

$$p = p_{NO_2} = 34.8\ \text{kPa}$$

(2)$\tau = \dfrac{1}{K_1 + 4k_{-2}p_{NO_2}}$

$$= \frac{1}{4.80\times10^4\ \text{s}^{-1} + 4\times3\ 287.7(\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}\times34.8\ \text{kPa}}$$

$$= 1.98\times10^{-6}\ \text{s}$$

20. 反应 $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C$，(1) 推导驰豫时间 τ 与 k_2, k_{-1} 之间的关系；(2) 当 $[A]_1 = [B]_1 = 1.0\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，$\tau_1 = 2.0\ \mu\text{s}$；当 $[A]_2 = [B]_2 = 0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，$\tau_2 = 3\ \mu\text{s}$，求 k_2, k_{-1} 及平衡常数 K。

【解题过程】 依题意得

(1)	A	+ B	$\underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$	C
$t=0$	a	b		0
$t=t$	$a-x$	$b-x$		x
$t-t_e$	$a-x_e$	$b-x_e$		x_e

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} = 0, k_2(a-x_e)(b-x_e) = k_{-1}x_e。$$

设突变前C的浓度 x 与其新的平衡浓度 x_e 的差为 Δx，则

$$\Delta x = x - x_e, x = x_e + \Delta x$$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[(a-x_e)-\Delta x][(b-x_e)-\Delta x] - k_{-1}(\Delta x + x_e)$$

$$= -k_2\Delta x[(a-x_e)+(b-x_e)-\Delta x] - k_{-1}\Delta x$$

$$\approx -\{k_2[(a-x_e)+(b-x_e)] + k_{-1}\}\Delta x$$

$$\int_{(\Delta x)_0}^{\Delta x}\frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = \int_0^t -\{k_2[(a-x_e)+(b-x_e)] + k_{-1}\}dt$$

$$\ln\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = \{k_2[a-x_e+(b-x_e)] + k_{-1}\}t$$

当 $(\Delta x)_0/\Delta x = e$ 时，$t=\tau$，则

$$\tau^{-1} = k_2[(a-x_e)+(b-x_e)] + k_{-1}t = k_2([A]_e + [B]_e) + k_{-1}$$

(2) 将题中的条件带入上式得

$$(2.0\times10^{-6})^{-1} = k_2(1.0+1.0) + k_{-1}$$

$$(3.3\times10^{-6})^{-1} = k_2(0.5+0.5) + k_{-1}$$

$$k_2 = 1.97\times10^5\ \text{mol}^{-1} = k_2(0.5+0.5) + k_{-1}$$

$$k_2 = 1.97\times10^5\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}, k_{-1} = 1.06\times10^5\ \text{s}^{-1}$$

$$K = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{1.97\times10^5}{1.06\times10^5}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3 = 1.86\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

21. 在光的影响下，蒽聚合为二蒽，由二蒽的热分解作用而达到光化学平衡。光化学反应的温度系数（即温度每增加 10 K 反应速率所增加的倍数）是 1.1，热分解的温度系数是 2.8，当达到光化学平衡时，温度每升高 10 K，二蒽的产量是原来的多少倍？

【解题过程】 依题意得

设蒽聚合反应为

$$2C_{14}H_{10} \underset{k_{-1}}{\overset{h\nu, k_1}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20}$$

k_1 为光化学反应速率常数，k_{-1} 为热分解速率常数，则由 K 为总反应速率常数；提升 10 K 后光化学反应速率常数为 k'_1，热分解速率常数为 k'_{-1}，K' 为提升的总反应速率常数；则有

$$\frac{k'_1}{k_1} = \frac{1.0 + 1.1}{1.0} = 2.1, \frac{k'_{-1}}{k_{-1}} = \frac{1.0 + 2.8}{1.0} = 3.8$$

$$\frac{K'}{K} = \frac{k'_1/k'_{-1}}{k_1/k_{-1}} = \frac{2.1k_1/3.8k_{-1}}{k_1/k_{-1}} = \frac{2.1}{3.8} = 0.553$$

设 x，x' 分别为二蒽在原来温度和升高 10 K 后的产量，则

$$\frac{x'}{x} = \frac{K'}{K} = 0.553$$

温度每升高 10 K，二蒽的产量是原来的 0.553 倍。

22. 用波长为 313 nm 的单色光照射气态丙酮，发生下列分解反应：

$$(CH_3)_2CO(g) + h\nu \longrightarrow C_2H_5(g) + CO(g)$$

若反应池的容量是 0.059 dm^3，丙酮吸收入射光的分数为 0.915，在反应过程中，得到下列数据：

反应温度 840 K　　照射时间 $t = 7.0$ h

起始压力 102.16 kPa　　入射能 48.1×10^{-4} J·s^{-1}

终了压力 104.42 kPa

计算此反应的量子效率。

【解题过程】 依题意得

同温同容器中，由压力变化得消耗的丙酮的物质的量为

$$n = n_{终} - n_{始} = \frac{(p_{终} - p_{始})V}{RT}$$

$$= \frac{(104.42 - 102.16)\ \text{kPa} \times 5.9 \times 10^{-5}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 840\ \text{K}} = 1.91 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

1 mol 光子的能量为

$$u = Lh\nu = L\frac{hc}{\lambda}$$

$$= 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{3.13 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$

$$= 3.882 \times 10^5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

吸收光子的物质的量为

$$n' = \frac{48.1 \times 10^{-4}\ \text{J} \cdot \text{s}^{-1} \times (7.0 \times 3\ 600)\ \text{s} \times 0.915}{3.822 \times 10^5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.90 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

反应的量子效率为 $\phi=\frac{n}{n'}=\frac{1.91\times10^{-5}\ \text{mol}}{2.90\times10^{-4}\ \text{mol}}=0.066$

23. 有一汞蒸气灯，其波长为$\lambda=253.7$ nm时，功率为100 W，假设效率是90%，当照射某反应物时，需多长时间才能使0.01 mol反应物分解(已知量子效率 $\phi=0.50$)？当反应物为乙烯时，$C_2H_4+h\nu\longrightarrow C_2H_2(g)+H_2(g)$，试求每小时能产生乙炔的量。

【解题过程】 依题意得

一个光子的能量为

$$\varepsilon=h\nu=h\frac{c}{\lambda}=6.626\times10^{-34}\times\frac{2.998\times10^{8}}{253.7\times10^{-9}}\ \text{J}$$

所以单位时间产生光子数量为，其中汞灯功率为 100 W · 0.9 = 100 J/s · 0.9

$$N=\frac{100\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}\times0.9}{h\frac{c}{\lambda}}=\frac{100\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}\times0.9\times253.7\times10^{-9}\ \text{m}}{6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}\times2.998\times10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}=1.15\times10^{20}\ \text{s}^{-1}$$

$$\phi=\frac{0.01\ \text{mol}}{N\cdot t/L}=0.5$$

使0.01 mol反应物分解所需的时间为

$$t=\frac{0.01\ \text{mol}\times L}{N\times0.5}=\frac{0.01\ \text{mol}\times6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{1.15\times10^{20}\ \text{g}^{-1}\times0.5}=104.7\ \text{s}$$

每小时能产生乙炔的量为

$$n_{\text{乙炔}}=\frac{0.01\ \text{mol}}{104.7\ \text{s}}\times3\,600\ \text{s}=0.344\ \text{mol}$$

24. 乙醛的分解机理拟定如下：

(1)$CH_3CHO+h\nu\xrightarrow{I_a}CH_3\cdot+CHO\cdot$；

(2)$CH_3\cdot+CH_3CHO\xrightarrow{k_2}CH_4+CH_2CO\cdot$；

(3)$CH_3CO\cdot\xrightarrow{k_3}CO+CH_3\cdot$；

(4)$CH_3\cdot+CH_3\cdot\xrightarrow{k_4}C_2H_6$。

试推导出CO的生成速率表达式和CO的量子产率表达式。

【解题过程】 依题意得：

$$r=\frac{d[CO]}{dt}=[CH_3CO\cdot]k_3=k_3[CH_3\cdot][CH_3CHO] \quad ①$$

其中有 $k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]=k_3[CH_3CO\cdot]$ ②

$$\frac{d[CH_3\cdot]}{dt}=I_a-k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]+k_3[CH_3CO\cdot]-2k_4[CH_3\cdot]=0 \quad ③$$

①②③ 联解得：

$$\frac{d[CO]}{dt}=k_3[CH_3CO\cdot]=k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]=k_2\left(\frac{I_a}{2k_4}\right)[CH_3CHO]$$

$$\phi_{CO}=\frac{d[CO]/dt}{I_a}=k_2\left(\frac{1}{2k_4I_a}\right)^{1/2}[CH_3CHO]$$

25. O_2 的光化学分解反应历程如下：

①$O_3+h\nu\xrightarrow{I_a}O_2+O^*$； ②$O^*+O_3\xrightarrow{k_2}2O_2$；

③$O^* \xrightarrow{k_3} O + h\nu$；　　　　　④$O + O_2 + M \xrightarrow{k_4} O_2 + M$。

设单位时间、单位体积中吸收光为 I_a，φ 为过程①的量子产率，$\phi = \dfrac{d[O_2]/dt}{I_a}$ 为总反应的量子产率。

(1) 试证明 $\dfrac{1}{\phi} = \dfrac{1}{3\varphi}\left(1 + \dfrac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$；

(2) 若以 250.7 nm 的光照射时，$\dfrac{1}{\phi} = 0.588 + 0.81\dfrac{1}{O_2}$，试求 φ 及 $\dfrac{k_2}{k_3}$ 的值。

【解题过程】 依题意得

(1)O_2 生成速率为

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_4[O][O_2][M] \qquad ①$$

其中有

$$\frac{d[O^*]}{dt} = \varphi I_a - k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*] = 0 \qquad ②$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_3[O^*] - k_4[IO][O_2][M] = 0 \qquad ③$$

②、③解得：

$$[O^*] = \frac{\varphi I_a}{k_2[O_3] + k_3} \qquad ④$$

$$k_3[O^*] = k_4[O][O_2][M] \qquad ⑤$$

④⑤代入①得

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*] = \varphi I_a + (2k_2[O_3] - k_3)\frac{\varphi I_a}{k_2[O_3] + k_3}$$

$$= \varphi I_a \frac{3k_2[O_3]}{k_2[O_3] + k_3}$$

$$\phi = \frac{d[O_2]/dt}{I_a} = \varphi\frac{3k_2[O_3]}{k_2[O_3] + k_3}$$

上式两边取倒数得

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{3\varphi}\left(\frac{k_2[O_3] + k_3}{k_2[O_3]}\right) = \frac{1}{3\varphi}\left(1 + \frac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$$

(2) $\dfrac{1}{\phi} = 0.588 + 0.81\dfrac{1}{[O_3]}$ 与 $\dfrac{1}{\phi} = \dfrac{1}{3\varphi}\left(\dfrac{k_2[O_3] + k_3}{k_2[O_3]}\right) = \dfrac{1}{3\varphi}\left(1 + \dfrac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$ 对比可知 $\dfrac{1}{3\varphi} = 0.588$

$$\frac{1}{3\varphi}\frac{k_3}{k_2} = 0.81$$

解得

$$\varphi = 0.567$$

$$\frac{k_3}{k_2} = 1.378, \frac{k_2}{k_3} = 0.726$$

26. 有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$，已知该反应的速率公式为

$$\frac{d[C]}{dt}=k[H^+][A][B]$$

当$[A]_0=[B]_0=0.01\ mol\cdot dm^{-3}$，在pH＝2的条件下，298 K时的反应半衰期为1 h，若其他条件均不变，在288 K时$t_{1/2}=2$ h。试计算在298 K时，(1) 反应的速率常数k的值；(2) 反应的活化Gibbs自由能、活化焓、活化熵$\left(设\frac{k_BT}{h}=10^{13}\ s^{-1}\right)$

【解题过程】 依题意得

(1)H^+ 作为催化剂，其浓度在反应过程中保持不变，故

$$\frac{d[C]}{dt}=k[H^+][A][B]=k'[A][B]$$

这可以看成是准二级反应，由二级反应动力学的半衰期求法得

$$t_{1/2}=\frac{1}{k'[A]_0}=\frac{1}{k[H^+][A]_0}$$

则在298 K时有

$$t_{1/2}=\frac{1}{k'(298\ K)[A]_0}=\frac{1}{k(298\ K)[H^+][A]_0}$$

$$1=\frac{1}{k(298\ K\times10^{-2}\times0.01}$$

所以 $k(298\ K)=1\times10^4\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot h^{-1}=2.78\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$

同理有 $k(298\ K)=0.5\times10^4\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot h^{-1}$

(2) $$k=(298\ K)=\frac{k_BT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}}{RT}\right)(c^{\ominus})^{1-n}$$

因该反应是凝聚相反应，$n=1$，故

$$\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}=RT\left(\ln\frac{k_BT}{h}-\ln k(298\ K)\right)$$

$$=[8.314\times298\times(\ln10^{13}-\ln2.78)]J\cdot mol^{-1}=71.63\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{8.314\times288\times298}{298-288}\times\ln\frac{1.0\times10^4}{5.0\times10^3}\right)J\cdot mol^{-1}=49.46\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m+nRT$$

$$49.96=\Delta_r^{\neq}H_m+1\times8.314\times298$$

所以 $$\Delta_r^{\neq}H_m=46.98\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}H_m=T\Delta_r^{\neq}S_m+\Delta_r^{\neq}G_m$$

$$46.98=298\times\Delta_r^{\neq}S_m+71.63$$

所以 $$\Delta_r^{\neq}S_m=-0.0827\ mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

27. 某有机化合物A，在酸的催化下发生水解反应，在323 K、pH＝5的溶液中进行时，其半衰期为69.3 min，在pH＝4的溶液中进行时，其半衰期为6.93 min，且知在两个pH值的各自条件下，$t_{1/2}$均与A的初始浓度无关，设反应的速率方程为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^{\alpha}[H^-]^{\beta}$$

试计算：(1)α、β的值；(2) 在323 K时，反应速率常数k的值；(3) 在323 K时，在pH＝3的水溶液中，A水解80%所需的时间。

【解题过程】 依题意得

(1) 因为 A 的初始浓度和半衰期无关，所以该反应对 A 是一级反应，则 $\alpha=1$。

则有
$$k_1=k[H^+]^{\beta}$$
$$k_1'=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$
$$\frac{k_1'}{k_2'}=\frac{k[H^+]_1^{\beta}}{k[H^+]_2^{\beta}}=\frac{(10^{-5})^{\beta}}{(10^{-4})^{\beta}}=0.1^{\beta},\ \frac{k_1'}{k_2'}=\frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)}=\frac{6.93}{69.3}=0.1$$

两式相比，得 $\beta=1$。

(2) 当 $T=323$ K 时，pH $=5$，
$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k'}=\frac{\ln 2}{k[H^+]}$$
$$k(323\ K)=\frac{\ln 2}{6.93\ min\times 10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}}=1\ 000(mol\cdot dm^{-3})^{-3}\cdot min^{-1}$$

(3) 所需的时间为
$$t=\frac{1}{k'}\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{k[H^+]}\ln\frac{1}{1-y}$$
$$=\frac{1}{1\ 000(mol\cdot dm^{-3})^{-1}\cdot min^{-1}\times 10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}}\ln\frac{1}{1-0.80}=1.61\ min$$

28. 在 298 K、pH $=7.0$ 时，测得肌球蛋白 -ATP 催化水解的反应速率数据，今取其中两组数据：

[ATP]/($mol\cdot dm^{-3}$)	r/($mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$)
7.5×10^{-6}	0.067×10^{-6}
320.0×10^{-6}	0.195×10^{-6}

试求 Michaelis 常数 K_M 及最大反应速率 $r_m(=k_2[E]_0)$.

【解题过程】 依题意得

酶催化反应的速率方程可表示为
$$\frac{1}{r}=\frac{K_M}{r_m}\cdot\frac{1}{[S]_0}+\frac{1}{r_m}$$

代入数据得
$$\frac{1}{0.067\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}=\frac{K_M}{r_m}\cdot\frac{1}{7.5\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}}+\frac{1}{r_m}\quad(1)$$
$$\frac{1}{0.195\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}=\frac{K_M}{r_m}\cdot\frac{1}{320.0\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}}+\frac{1}{r_m}\quad(2)$$

将(1)式－(2)式得
$$\frac{K_M}{r_m}=\frac{\frac{1}{0.067\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}-\frac{1}{0.195\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}}{\frac{1}{7.5\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}}-\frac{1}{320.0\times 10^{-6}\ mol\cdot dm^{-3}}}=75.2\ s$$

代入(1)式，得

$$\frac{1}{0.067\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}=75.2\ \text{s}\times\frac{1}{7.5\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}+\frac{1}{r_m}$$

解得 $$r_m=2.04\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$K_M=75.2\ \text{s}\times2.04\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}=1.53\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

29. 在某些生物体中,存在一种超氧化物歧化酶(E),它可将有害的O_2^-变为O_2,反应如下:

$$2O_2^-+2H^+\xrightarrow{E}O_2+H_2O_2$$

今在pH=9.1,酶的初始浓度$[E]_0=4\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$时,测得下列实验数据:

$r/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	$[O_2^-]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$
3.85×10^{-3}	7.69×10^{-6}
1.67×10^{-2}	3.33×10^{-5}
0.1	2.00×10^{-4}

$r/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$是以产物$O_2$表示的反应速率,设此反应的机理为

(1) $E+O_2^-\xrightarrow{k_1}E^-+O_2$

(2) $E^-+O_2^-\xrightarrow[k_2]{2H^+,}E+H_2O_2$

式中,E^-为中间产物,可看做自由基,已知$k_2=2k_1$,计算k_1和k_2。

【解题过程】 依题意得

$$r=\frac{d[O_2]}{dt}=k_1[E][O_2^-]=k[O_2^-]^n$$

假设$n=1$有

$$k=\frac{r}{[O_2^-]}=\frac{3.85\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{7.69\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=501\ \text{s}^{-1}$$

$$k=\frac{1.67\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{3.33\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=502\ \text{s}^{-1}$$

$$k=\frac{0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{2.00\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=500\ \text{s}^{-1}$$

$$n=1,\bar{k}=501\ \text{s}^{-1}。$$

$$r=\frac{d[O_2]}{dt}=k_1[E][O_2^-]$$

$$\frac{d[E^-]}{dt}=k_1[E][O_2^-]-k_2[E^-][O_2^-]=0$$

$$[E^-]=\frac{k_1[E]}{k_2}=\frac{k_1[E]}{2k_1}=0.5[E]$$

$$[E]_0=[E]+[E^-]=1.5[E],[E]=\frac{2}{3}[E]_0$$

$$r=\frac{d[O_2]}{dt}=k_1[E][O_2^-]=\frac{2}{3}k_1[E]_0[O_2^-]$$

$$k_1 = \frac{1.5r}{[E]_0[O_2^-]}$$

代入数据解得

$$\overline{k_1} = 1.88\times10^9\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1},\overline{k_2} = 3.76\times10^9\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

30. 有一酶催化反应 $CO_2(aq) + H_2O \xrightarrow{E} H^+ + HCO_3^-$，设 H_2O 大大过量，溶液的 pH = 7.1，温度为 0.5 ℃，酶的初始浓度 $[E]_0 = 2.8\times10^{-9}\ mol\cdot dm^{-3}$。实验测得反应初始速率 r_0 随 $CO_2(g)$ 的初始浓度 $[CO_2]_0$ 的变化如下所示：

$[CO_2]_0/mmol\cdot dm^{-3}$	1.25	2.50	5.00	20.0
$r_0/(mmol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$	0.028	0.048	0.080	0.155

试求：(1) Michaelis 常数 K_M 及最大反应速率 r_m；(2) 中间络合物的速率常数 k_2；(3) 从速率方程如何理解 K_M 是反应速率为最大反应速率 r_m 的一半时底物的浓度，即 $r = \frac{1}{2}r_m$ 时，$K_M = [S]$。

【解题过程】 (1) 由方程得 $\frac{1}{r_0} = \frac{K_M}{r_m}\cdot\frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{r_m}$ 得

$\frac{1}{[CO_2]_0}/(mmol^{-1}\cdot dm^3$	0.80	0.40	0.20	0.05
$\frac{1}{r_0}/(mmol^{-1}\cdot dm^3\cdot s)$	35.7	20.8	12.5	6.45

以 $\frac{1}{r_0}$ 对 $\frac{1}{[S]_0}$ 作图得(图 12-1)

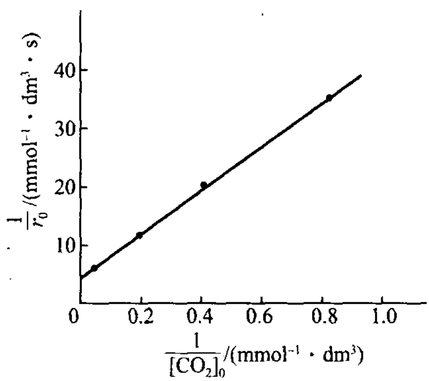


图 12-1

从图中得截距为

$$\frac{1}{r_0} = 5.0\ mmol^{-1}\cdot dm^3\cdot s$$

$$r_m = r_0 = 0.2\ mmol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$$

斜率 $= \frac{K_m}{r_m} = 39$

$K_m 39\times r_m = 39\times 0.2\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} = 7.8\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

(2) 当底物浓度很大时 $r_m = k_2[E]_0$

$$k_2 = \frac{r_m}{[E]_0} = \frac{0.2\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{2.8\times 10^{-9}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = 7.1\times 10^{4}\ \text{s}^{-1}$$

(3) 由方程 $r = \dfrac{r_m\cdot[S]}{K_M+[S]}$ 得:

当 $r = \dfrac{1}{2}r_m$ 时,将 $K_M = [S]$ 代入上式验证:

$$\frac{1}{2}r_m = \frac{r_m\cdot[S]}{[S]+[S]} = \frac{1}{2}r_m$$

即 $r = \dfrac{1}{2}r_m$ 时,$K_M = [S]$。

复习题参考答案

1. 简述碰撞理论和过渡态理论所用的模型、基本假设和优缺点。

答:

	碰撞理论	过渡态理论
模型	硬球碰撞	势能面
基本假设	两个硬球只作弹性碰撞,忽略分子的内部结构。	化学反应要经过一个由反应物分子以一定的构型存在的过渡态,在形成过渡态的过程中考虑分子的内部结构、内部运动,反应物分子在相互接触的全过程中存在着相互作用,系统的势能一直在变化
优点	解释了 Arrhenius 经验公式中 $\ln k - \dfrac{1}{T}$ 的线性关系,对经验式中的指数项,指数前因子及阈能都提出了较明确的物理意义	明确指出反应速率不仅与活化能 E_a 有关,而且与活化熵有关。不需引入概率因子 P,提供了一个供计算反应速率的途径和方法
缺点	模型过于简单,忽视了分子的内部结构和内部运动,使其准确程度有一定局限性,是半经验的理论	对于比较复杂的反应体系,量子力学对多质点体系的能量计算尚有困难,活化络合物的几何构型不易确定。另外,引入的一些假定还不尽合理。

2. 碰撞理论中的阈能 E_c 的物理意义是什么?与 Arrhenius 活化能 E_a 在数值上有何关系?

答:E_c 是分子发生有效碰撞时其相对动能在连心线的分量所必须超过的临界能。

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT。$$

3. 碰撞理论中为什么要引入概率因子 P,P 小于 1 的主要原因是什么?

答:(1) 碰撞理论以硬球为模型,忽略分子的内部结构和内部运动,使得计算值与实验值间存在偏差。因此引入概率因子 P 进行校正。(2) 因为分子间的能量传递作用需要一定有碰撞延续时间,能量较低的分子达不到活化能,构成无效碰撞,所以 P 是碰撞数的一个校正项,其值小于 1。

4. 有一双分子气相反应 $A(g)+B(g)\longrightarrow P(g)$,如用简单碰撞理论计算其指前因子,所得的数量级约为多少?

答:对于简单碰撞理论 $A=\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8\pi Te}{\pi\mu}}$,其数量级约为 10^7。

5. 过渡态理论中的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 与 Arrhenius 活化能 E_a 在物理意义和数值上各有何不同?如有一气相反应 $A(g)+BC(g)\longrightarrow AB(g)+C(g)$,试导出 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 与 E_a 之间的关系。若反应为 $A(g)+B(l)\longrightarrow P(g)$,则 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 与 E_a 之间的关系又将如何?

答:(1) 活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 是反应物转变成活化络合物的过程中一个热力学函数的变化值;E_a 是实验活化能。两者关系为 $E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+(1-\sum_B \nu_B^{\neq})RT+\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+nRT$,$\sum_B \nu_B^{\neq}$ 是反应物形成活化络合物时,参与反应的气态物质的计量系数的代数和;n为气相反应物的系数之和。(2)$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+2RT$。(3)$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+RT$。

6. 在常温下,过渡态理论中的普适因子$\frac{k_BT}{h}$的单位是什么?数量级约为多少?

答:在常温下,普适因子$\frac{k_BT}{h}$的单位是 s^{-1},数量级约为 10^{13}。

7. 试证明气相基元反应 $A(g)+B(b)\longrightarrow 2C(g)$ 的指前因子为

$$A=\frac{k_BT}{h}e^2(c^{\ominus})\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

若气相基元反应为 $2A(g)\longrightarrow C(g)$ 或 $A(g)+2B(g)\longrightarrow C(g)$,$A$ 的表示式又将如何?

证明:$k=\frac{k_BT}{h}\cdot k_c^{\neq}=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}G^{\ominus}{}_m}{RT}\right)$

因为等温时有 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

所以 $k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right)$

因为 $E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+nRT$

所以 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}=E_a-nRT$ 代入 k 式中

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}e^n\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

第12章

对照 Arrhenius 公式 $k = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus(c^\ominus)}{R}\right)$$

n 为气相反应物的系数之和。

所以对于反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g) \quad n = 2$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^2 (c^\ominus)^{-1} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

对于反应 $2A(g) \longrightarrow C(g) \quad n = 2$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^2 (c^\ominus)^{-1} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

对于反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow C(g) \quad n = 3$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^3 (c^\ominus)^{-2} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

8. 溶剂对化学反应的速率有哪些影响(包括物理方面和化学方面)?所谓"笼效应"和"遭遇"其含义是什么?原盐效应与离子所带电荷及离子强度有何关系?对下述几个反应,若增加溶液中的离子强度,则其反应速率常数是增大、减小还是不变?

(1)$NH_4^+ + CNO^- = CO(NH_2)_2$

(2)$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow P$

(3)$S_2O_3^{2-} + I^- \longrightarrow P$

答:(1) 溶剂的介电常数对于有离子参加的反应有影响;溶剂的极性对反应速率有影响;溶剂化的影响;离子强度的影响(亦称为原盐效应)。

(2) 所谓笼效应就是指反应分子在溶剂分子形成的笼中进行的多次反复的碰撞。这种连续重复碰撞一直持续到反应分子从笼中挤出,这种在笼中连续的反复碰撞则称为反应分子的一次遭遇。

(3)
$$\lg\frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A\sqrt{I}$$

$z_A z_B > 0$ 时,产生正的原盐效应,即反应的速率随离子强度 I 的增加而增加。

$z_A z_B < 0$ 时,产生负的原盐效应,即反应的速率随离子强度 I 的增加而减小。

(4)① 减小 ② 减小 ③ 增大

9. 常用的测试快速反应的方法有哪些?用弛豫法测定快速反应的速率常数,实验主要是测定什么数据?驰豫时间的含意是什么?请推导对峙反应 $A(g) + B(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} G(g) + H(g)$ 的驰豫时间 τ 与 k_2,k_{-2} 之间的关系。

答:(1) 快速反应的实验方法有传统方法、流动法、弛豫法、场脉冲法、击波管法、动力学波谱法、闪光光解法等。(2) 用驰豫法测定快速反应的速率常数,实验中主要是测定驰豫时间。

(3) 驰豫时间 τ 为当 Δx(系统的浓度与平衡浓度之差)达到$(\Delta x)_0$(起始时的最大偏离值)的 36.79% 时所需的时间。

(4) $$A(g) + B(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} G(g) + H(g)$$

$t=0$	a	b	g	h
$t=t$	$a-x$	$b-x$	$g+x$	$h+x$
$t=t_\tau$	$a-x_e$	$b-x_e$	$g+x_e$	$h+x_e$
	$=[A]_e$	$=[B]_e$	$=[G]_e$	$=[H]_e$

在时间 t 时的速率公式为

$$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)(b-x)-k_{-2}(g+x)(h+x) \quad ①$$

平衡时 $$k_2(a-x_e)(b-x_e)=k_{-2}(g+x_e)(h+x_e) \quad ②$$

系统在未发生突变前，产物的浓度 x 与新的平衡浓度 x_e，之差为 Δx，则

$$\Delta x=x-x_e \quad 或 \quad x=\Delta x+x_e \quad ③$$

根据 ①③ 式可得

$$\begin{aligned}\frac{d(\Delta x)}{dt}=\frac{dx}{dt}&=k_2(a-x)(b-x)-k_{-2}(g+x)(h+x)\\&=k_2[(a-x_e)-\Delta x][(b-x_e)-\Delta x]-k_{-2}[(g+x_e)+\Delta x][(h+x_e)+\Delta x]\\&=k_2([A]_e-\Delta x)([B]_e-\Delta x)-k_{-2}([G]_e+\Delta x)([H]_e+\Delta x)\\&=k_2[A]_e[B]_e-k_2([A]_e+[B]_e)\Delta x+k_2(\Delta x)^2-k_{-2}[G]_e[H]_e-\\&\quad k_{-2}([G]_e+[H]_e)x-k_{-2}(\Delta x)^2\end{aligned}$$

将 ② 代入 ④ 中，并省去 ④ 中的二次项，整理后得 $\frac{d(\Delta x)}{dt}=-(k_2[A]_e+[B]_e)+k_{-2}([G]_e+[H]_e)\Delta x$

积分后，得 $$\tau=\frac{1}{k_2[A]_e+[B]_e+k_{-2}[G]_e+[H]_e}$$

10. 化学反应动力学分为总包反应、基元反应和态－态反应三个层次，何谓态－态反应？它与宏观反应动力学的主要区别是什么？当前研究分子反应动态学的主要实验方法有哪几种？

答：(1) 态一态反应是指定能态粒子之间的反应。

(2) 宏观反应动力学研究得到的结果是大量分子的平均行为和总包反应的规律；态一态反应从微观的角度去研究反应，从分子水平上考虑问题。

(3) 当前研究分子反应动态学的主要实验方法有效叉分子束、红外化学发光和激光诱导荧光三种。

11. 何谓通－速－角等高图？在质心坐标系中，相对于入射分子束的方向，产物分子散射的角度分布有哪几种基本类型？从产物的角度分布可获得哪些关于微观反应的信息。

答：(1) 通一速一角等高图即质心坐标系中的通量一速率一角度等值图，它对分子散射方向（各向异性、各向同性）、能量分布（平动能与内部运能）等提供了最直观的信息。

(2) 在质心坐标系中，相对于入射分子束的方向，产物分子散射的角度分为向前散射、向后散射和形成中间络合的散射三种。(3) 从产物的角度分布可获得

关于基元反应的微观反应历程的信息。

12. 通过交叉分子束实验可研究态－态反应，其装置主要由哪几部分组成？何谓红外化学发光和激光诱导荧光？它们在化学反应动力学的研究中有何作用？

答：(1) 常用的交叉分子束装置是由束源、速度选择器、散射室、检测器和产物速度分析器等几个主要部分组成。

(2) 红外化学发光是处于振动、转动激发态的化学反应物自低能态跃进时所发出的辐射记录，分析这些光谱，可以得到初生产物在振动、转运态上的分布。激光诱导荧光方法是用一束可调激光，将初生产物分子电子从处于某振转态的基态激发到高电子态的某一振转能级，并检测高电子态发出的荧光。

(3) 红外化学发光技术要以得到产物转动能、振动能以及平动能之间的相对分布。激光诱导荧光法可以确定产物分子在振动能级上的初始分布情况。

13. 何谓受激单重态和三重态？荧光与磷光有何异同？电子激发态和能量衰减通常有多少种方式？

答：(1) 当分子中的电子被激发时，如果一对电子是自旋反平行的，电子的总自旋角动量在 z 轴方向只有一种分量，这种状态称为单重态；如果一对电子是自旋平行的，电子总自旋角动量在磁场 z 方向的投影可以有三个不同的分量，这种状态称为激发三重态。

(2) 当激发分子从激发单重态 S_1 上的某一动态跃迁到基态 S_0 上的某一能态时所发射的辐射称为荧光；当激发分子从 T_1 态跃迁到 S_0 态时，所发射的辐射称为磷光，它发生在多重性不同的态间向基态的跃迁。

(3) 电子激发态的能量衰减通常有辐射跃迁、无辐射跃迁和分子间传能等三种。

14. 何谓量子产率？光化学反应与热反应相比有哪些不同之处？有一光化学初级反应为 $A + h\nu \longrightarrow P$，设单位时间、单位体积吸光的强度为 I_a，试写出该初级反应的速率表示式。若 A 的浓度增加一倍，速率表示式有何变化？

答：(1) 为了衡量光化学反应的效率，引入量子产率(ϕ)的概念，$\phi = r/I_s$，r 表示反应速率，I_a 表示吸收光子的速率。

(2) 光化学反应与热反应的不同之处有：在光作用下的反应是激发态分子的反应，而一般的热化学反应通常是基态分子的反应；光化学反应能进行 $\Delta G_m > 0$ 的反应而热化学反应则不能；光化学反应的速率一般与入射强度有关而与浓度无关，反应速率受温度影响较小。

(3) $r = I_a$，若 A 的浓度增加一倍，速率表示式不变。因为光化学反应的初级反应一般只与入射光强度有关，与反应物的浓度无关。

15. 催化反应与非催化反应相比，催化反应有哪些特点？某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%，当有某催化剂存在时，反应速率增加了 20 倍。若保持其他条件不变，问转化率为多少？催化剂能加速反应的本质是什么？

答：(1) 非催化反应要克服活化能较高的能峰，而催化反应改变了反应的活化能并改变了反应历程，使反应沿着活化能较低的新途径进行。

(2) 转化率仍为 25.3%。

(3) 催化剂能加速反应的本质是改变了反应的活化能及反应历程。

16. 溴和丙酮在水溶液中发生如下反应：

$$CH_3COCH_3(aq) + Br_2(aq) \longrightarrow CH_3COCH_2Br(aq) + HBr(aq)$$

实验得出的动力学方程对 Br_2 为零级，所以说反应中 Br_2 起了催化剂作用。这种说法对不对？为什么？如何解释这样的实验事实。

答：这种说法不对。

催化剂在反应前后，其化学性质不变，在反应过程中可以与反应物生成某种不稳定的中间化合物。Br_2 参与了反应且化学性质发生了变化，因此不是催化剂。实验得出的动力学方程对 Br_2 为零级，说明反应历程中决定速率的那一步反应中没有 Br_2 参加。

17. 简述酶催化反应的一般历程、动力学处理方法和特点。

答：(1) 酶催化反应的一般历程即 Michaelis－Menten 机理，指出酶(E) 与底物(S) 行形成中间化合物(ES)，然后中间化合物(ES) 再进一步分解为产物，并释放出酶(E)。

(2) 动力学处理采用稳态近似法。

(3) 酶催化反应的特点有：

① 高度的选择性和单一性；② 催化效率非常高，比一般的无机或有机催化剂可高出 $10^8 \sim 10^{12}$ 倍；③ 所需条件温和，一般在常温常压下即可进行；④ 反应同时具有均相反和多相反应的特点；⑤ 反应历程复杂。

18. 何谓自催化反应和化学振荡？化学振荡反应的发生有哪几个必要条件？振荡反应有何特点？

答：(1) 在给定条件下的反应系统，反应开始后逐渐形成并积累了某种产物或中间体，这些产物具有催化功能，使反应经过一段诱导期后出现反应大大加速的现象，这种作用称为自催化作用。有些自催化反应有可能使反应系统中某些物质的浓度随时间(或空间) 发生周期性的变化，即发生化学振荡。

(2) 化学振荡反应的发生有以下几个必要条件：① 反应必须是敞开系统，且远离平衡态；② 反应历程中应包含有自催化的步骤；③ 系统必须能有两个稳态存在，即有双稳定性。

(3) 振荡反应的特点是某些物质的浓度随时间(或空间) 发生周期性的变化，其终态不是平衡态。

第 13 章 表面物理化学

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】

- 表面张力
  - 与温度关系
  - 与弯曲液面下附加压力关系(包括毛细现象)
  - 与微小液滴蒸气压关系(包括晶粒大小、溶解度关系)
  - 与接触角关系(润湿与铺展)
  - 与溶液浓度关系(包括溶液的界面吸附)
  - 与表面压的关系
  - 影响表面张力的一种重要物质 —— 表面活性剂及其重要作用
  - 表面过剩自由能的降低 —— 吸附现象

【本章内容小结】

1. 表面和界面

界面是指两相接触的约几个分子厚度的过渡区，若其中一相为气体，这种界面通常称为表面。常见的界面有：气 - 液界面，气 - 固界面，液 - 液界面，液 - 固界面，固 - 固界面。

2. 表面张力

在两相(特别是气 - 液)界面上，处处存在着一种张力，这种力垂直于表面的边界，指向液体方向并与表面相切。作用于单位边界线上的这种力称为表面张力，用 g 或 σ 表示。表面张力的单位是：$N \cdot m^{-1}$

纯物质的表面张力与分子的性质有关，通常是

γ(金属键) $>$ γ(离子键) $>$ γ(极性共价键) $>$ γ(非极性共价键)

3. Antonoff 规则

Antonoff 发现，两种液体之间的界面张力是两种液体互相饱和时的表面张力之差，即 $\gamma_{1,2} = \gamma_1 - \gamma_2$

4. 表面热力学的基本公式

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B$$

5. 表面自由能

表面自由能的单位：$J \cdot m^{-2}$

(1) 广义的表面自由能定义：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p,n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,A,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_B}$$

(2) 狭义的表面自由能定义：

$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_B}$ γ 又可称为表面 Gibbs 自由能

6. 界面张力与温度的关系

温度升高，界面张力下降，当达到临界温度 T_c 时，界面张力趋向于零。

(1)Eötvoös(约特弗斯) 曾提出温度与表面张力的关系式为：

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T)$$

(2)Ramsay 和 Shields 提出的 γ 与 T 的经验式较常用：

$$\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6.0)$$

7. 溶液的表面张力与溶液浓度的关系

(1) 非表面活性物质：能使水的表面张力明显升高的溶质称为非表面活性物质。如无机盐和不挥发的酸、碱等。这些物质的离子有较强的水合作用，趋向于把水分子拖入水中，非表面活性物质在表面的浓度低于在本体的浓度。

(2) 表面活性物质：加入后能使水的表面张力明显降低的溶质称为表面活性物质。这种物质通常含有亲水的极性基团和憎水的非极性碳链或碳环有机化合物。亲水基团进入水中，憎水基团企图离开水而指向空气，在界面定向排列。

(3)Traube 规则：Traube 研究发现，同一种溶质在低浓度时表面张力的降低与浓度成正比。

8. 毛细管现象

由于附加压力而引起的液面与管外液面有高度差的现象称为毛细管现象毛细管内液柱上升(或下降)的高度可近似用如下的方法计算：

$$\Delta p = p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \Delta\rho g h$$

9. Young-Laplace 公式

$$\Delta p = p_s = \gamma\left(\frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'}\right)$$

$$\Delta p = p_s = \frac{2\gamma}{R'}(\text{球面})$$

$$\Delta p = p_s = \frac{4\gamma}{R'}(\text{气泡})$$

10. Kelvin 公式

(1) 弯曲表面上的蒸气压： $RT\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\gamma M}{R'\rho}$

(2)Kelvin 公式的简化式：

$\frac{\Delta p}{p_0}=\frac{2\gamma M}{RTR'\rho}$ 表明液滴越小，蒸气压越大 。

(3)Kelvin 公式也可以表示为两种不同曲率半径的液滴或蒸汽泡的蒸汽压之比

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{2\gamma M}{\rho}\left(\frac{1}{R_2'}-\frac{1}{R_1'}\right)$$

对凸面，R' 取正值，R' 越小，液滴的蒸汽压越高；

对凹面，R' 取负值，R' 越小，小蒸汽泡中的蒸汽压越低。

(4)Kelvin 公式也可以表示两种不同大小颗粒的饱和溶液浓度之比。

$$RT\ln\frac{c_2}{c_1}=\frac{2\gamma_{l-s}M}{\rho}\left(\frac{1}{R_2'}-\frac{1}{R_1'}\right)$$

颗粒总是凸面，R' 取正值，R' 越小，小颗粒的饱和溶液的浓度越大，溶解度越大

11. Gibbs 吸附公式

$\Gamma_2=-\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2}$ 式中 Γ_2 是溶剂超量为零时溶质 2 在表面的超额。

物理意义是：在单位面积的表面层中，所含溶质的物质的量与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。

12. 液-液界面的性质

(1) 液-液界面的铺展

一种液体能否在另一种不互溶的液体上铺展，取决于两种液体本身的表面张力和两种液体之间的界面张力。一般说，铺展后，表面自由能下降，则这种铺展是自发的。

(2) 不溶性的表面膜：难溶的两亲活性剂分子，在溶液表面紧密排列，亲水基团向下，疏水基团向上，表面层中的疏水基团几乎与液态烃类似，这种膜就是不溶性单分子膜。

(3) 表面压：铺展的膜在表面上作用于单位长度边界上的力称为表面压。

$$\pi=\gamma_0-\gamma$$

式中 π 称为表面压，γ_0 为纯水的表面张力，γ 为溶液的表面张力，由于 $\gamma_0>\gamma$，所以液面上的浮片总是推向纯水一边。

(4)L-B 膜

不溶物的单分子膜可以通过简单的方法转移到固体基质上，经过多次转移仍保持其定向排列的多分子层结构。这种多层单分子膜是 Langmuir 和 Blodgett 女士首创的，故称 L-B 膜

(5) 生物膜

生物膜是由含双亲基团的类脂分子定向排列形成的双分子层膜，它的主要功能是有能量的传递、物质的传递、信息识别与传递。研究生物膜的结构与功能不仅对生命科学有重要意义，而且对具有各种功能的人工膜的合成有指导作用。

13. 润湿作用

(1) 润湿过程:滴在固体表面上的少许液体,取代了部分固-气界面,产生了新的液—固界面,这一过程称之为润湿过程 。润湿过程可以分为三类:粘湿、浸湿和铺展

(2) 接触角:在气、液、固三相交界处,气-液界面和固-液界面张力之间的夹角称为接触角,若接触角大于 90°,说明液体不能润湿固体;若接触角小于 90°,液体能润湿固体,如水在洁净的玻璃表面。

14. 表面活性剂

表面活性剂分子在溶液与气相的界面上,以亲水基团插入溶液,亲油基团朝向空气的形式定向排列,这时表面过剩为正值。到一定浓度时,表面层吸附达到饱和,成为紧密的单分子层,饱和吸附量 Γ_∞ 不再随浓度改变 。表面活性剂的重要作用有润湿、起泡、增溶、乳化和洗涤。

15. 固体表面吸附

固体表面上的原子或分子与液体一样,受力也是不均匀的,所以固体表面也有表面张力和表面能。

(1) 吸附量的表示:

单位质量的吸附剂所吸附气体的体积 $q=\dfrac{V}{m}$ 单位:$m^3\cdot g^{-1}$;

单位质量的吸附剂所吸附气体物质的量 $q=\dfrac{n}{m}$ 单位:$mol\cdot g^{-1}$

(2)Langmuir 吸附等温式

$$\theta=\frac{ap}{1+ap} \text{ 或 } \frac{p}{V}=\frac{1}{V_m a}+\frac{p}{V_m}$$

(3)Freundlich 等温式:

$$q=kp^{1/n} \text{ 或 } \frac{x}{m}=k'p^{1/n}$$

(4)BET 多层吸附公式(二常数):

$$\frac{p}{V(p_s-p)}=\frac{1}{V_m C}+\frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_s}$$

(5) 吸附现象的本质

物理吸附仅仅是一种物理作用,没有电子转移,没有化学键的生成与破坏,也没有原子重排等;化学吸附相当与吸附剂表面分子与吸附质分子发生了化学反应,在红外、紫外—可见光谱中会出现新的特征吸收带。

(6) 化学吸附热:在吸附过程中的热效应称为吸附热。物理吸附过程的热效应相当于气体凝聚热,很小;化学吸附过程的热效应相当于化学键能,比较大。

经典例题解析

例 1 室温时,将半径为 1×10^{-4} m的毛细管插入水-苯两层液体间。水在毛细

管内上升至弯液面的高度为 4×10^{-2} m，玻璃－水－苯的接触是 40°，且水和苯的密度分别是 1×10^{3} kg·m^{-3} 和 8×10^{2} kg·m^{-3}，求水与苯间的界面张力为多少。

【思路探索】 由题意根据接触角小于 90°，则附加压力的方向向上，指向苯相，因此两相界面在毛细管中上升，且上升后产生的静压力与附加压力相等，即 $\Delta p=\frac{2\gamma_{水}-\cos\theta}{r}=(\Delta\rho)gh$ 根据此等式代入题给数据进行求解。

【解题过程】 接触角小于 90°，水－苯界面为凹液面，设毛细管的半径为 r，则附加压力为

$$\Delta p=\frac{2\gamma_{水-苯}\cos\theta}{r}$$

且其方向向上，指向苯相，故水－苯界面会在毛细管中上升，上升后产生的静压力应等于附加压力，故可得：

$$(\Delta\rho)hg=\frac{2\gamma_{水-苯}\cos\theta}{r}$$

所以，水与苯间的界面张力

$$\gamma_{水-苯}=\frac{(\Delta\rho)hgr}{2\cos\theta}=\left[\frac{(1-0.8)\times10^{3}\times4\times10^{-2}\times9.8\times1\times10^{-4}}{2\times\cos40^{\circ}}\right]\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$=0.005\,16\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

例 2 25 ℃ 时，水的表面张力 $\gamma=0.072$ N·m^{-1}，$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A}=-1.57\times10^{-4}$ N·m^{-1}·K^{-1}。试计算 25 ℃，$p^{\ominus}$ 下可逆增大 3.00×10^{-4} m^2 表面积时，体系所做的功及吸收的热，及 ΔH、ΔS 和 ΔG。

【思路探索】 根据公式 $W=\gamma\Delta A$，$\Delta S=\int_{A_1}^{A_2}-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial A}\right)_{p,A}\Delta A$ 以及热力学函数之间的关系代入数据直接求解。

【解题过程】 $W=\gamma\Delta A=0.072\times3.00\times10^{-4}=2.16\times10^{-5}$ J

$$\Delta G=W'=2.16\times10^{-5}\ \text{J}$$

而 $$\Delta S=\int_{A_1}^{A_2}-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A}\mathrm{d}A=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial A}\right)_{p,A}\Delta A$$
$$=-1.570\times10^{-4}\times3.00\times10^{-4}=4.71\times10^{-8}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$Q=T\Delta S=298\times4.71\times10^{-8}=1.40\times10^{-5}\ \text{J}$$
$$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=3.56\times10^{-5}\ \text{J}$$

例 3 已知 300 K 和 373 K 时水的饱和蒸气压分别为 3.529 kPa 和 101.325 kPa，密度分别为 0.997×10^{3} kg·m^{-3} 和 0.958×10^{3} kg·m^{-3}，表面张力分别为 7.18×10^{-2} N·m^{-1} 和 5.89×10^{-2} N·m^{-1}，水在 373 K、101.325 kPa 时的摩尔蒸发焓为 40.656 kJ·mol^{-1}。

(1) 若 300 K 时水在半径 $r=5\times10^{-4}$ m 的毛细管中上升的高度是 2.8×10^{-2} m，求接触角为多少。

(2) 当毛细管半径 $r=2\times10^{-9}$ m 时，求 300 K 下水蒸气能在该毛细管内凝聚所具有的最低蒸汽压是多少。

(3) 以半径 $r=2\times10^{-6}$ m的毛细管作为水的助沸物质，在外压为101.325 kPa时，使水沸腾将过热多少摄氏度(设在沸点附近，水－毛细管的接触角与300 K时近似相等)?欲提高助沸效果，毛细管半径应增大还是减小?

【思路探索】 (1) 弯曲液面下的附加压力与水在毛细管中上升产生的静压力相等，即 $\Delta p=\dfrac{2\gamma_{水}\cos\theta}{r}=(\Delta\rho)gh$，据此可求出接触角。(2) 结合曲率半径与润湿角的关系式以及Kelvin公式，代入题给数据直接求解。(3) 根据Clausius-Clapeyron方程代入数据直接求解。

【解题过程】 水在毛细管中上升产生的静压力应等于弯曲液面下的附加压力，即

$$\Delta p=\frac{2r\cos\theta}{\gamma}=(\Delta\rho)gh$$

则 $\cos\theta=\dfrac{h\rho gr}{2\gamma}=\dfrac{2.8\times10^{-2}\times0.997\times10^{3}\times9.8\times5\times10^{-4}}{2\times7.18\times10^{-2}}=0.952\,6$

故 $$\theta=17.7^{\circ}$$

(2) 因水在毛细管中成凹液面，曲率半径 $R'<0$，则

$$R'=-\frac{r}{\cos\theta}$$

根据Kelvin公式，得

$$\ln\frac{p}{p_0}=-\frac{2\gamma M\cos\theta}{RT\rho r}=-\frac{2\times7.18\times10^{-2}\times0.018\times0.952\,6}{8.314\times300\times0.997\times10^{3}\times2\times10^{-9}}=-0.495\,1$$

$$\frac{p}{p_0}=0.609\,5$$

故 $$p=0.609\,5p_0=(0.609\,5\times3.529)\text{kPa}=2.15\text{ kPa}$$

(3) 因接触角不变，故在助沸毛细管中，空气泡的曲率半径的绝对值为

$$R'=\frac{\gamma}{\cos\theta}=\left(\frac{2\times10^{-6}}{0.952\,6}\right)\text{m}=2.10\times10^{-6}\text{ m}$$

若液面下的助沸毛细管中产生空气泡，在忽略水的静压力情况下，气泡内蒸气压至少要达到外压与气泡所受的附加压力之和，即

$$p=p_{外}+\Delta p=\left(101\,325+\frac{2\times5.89\times10^{-2}}{2.10\times10^{-6}}\right)\text{Pa}=157.42\text{ kPa}$$

根据Clausius-Clapeyron方程，有

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

得 $\dfrac{1}{T_2}=\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{R}{\Delta_{vap}H_m}\ln\dfrac{p_2}{p_1}\left(\dfrac{1}{373}-\dfrac{8.314}{40\,656}\times\ln\dfrac{157.42}{101.325}\right)\text{K}^{-1}=0.002\,59\text{ K}^{-1}$

即沸腾温度为386 K，过热温度约为13 ℃。欲提高助沸效果，应增大毛细管的半径。

例4 | 20 ℃时丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\gamma=\gamma_0-a\ln(1+bc)$，其中 γ_0 为纯水的表面张力，a，b 为常数，试求① 该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系式；② 当浓度达到 $bc\gg1$ 时 Γ 等于多少?(已知 $a=13.1\times10^{-3}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)③ 计算在液

面上丁酸分子的截面积。

【思路探索】 (1) 将题给的表面张力与浓度 c 的关系式对浓度进行微分，然后代入吉布斯吸附等温式，即得表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系式。(2) 结合题意 $bc \gg 1$ 可近似认为 $1+bc \approx bc$，然后代入(1) 的关系式，代入数据，即可求解。(3) 根据吸附量 Γ 与截面积的关系式代入数据直接求解。

【解题过程】 ① 将题给关系式 $\gamma = \gamma_0 - a\ln(1+bc)$，对浓度 c 进行微分，得

$$\frac{d\gamma}{dc} = -a\frac{d\ln(1+bc)}{dc} = -\frac{ab}{1+bc}$$

代入吉布斯吸附等温式公式得表面吸附量和浓度 c 的关系式为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\times\frac{d\gamma}{dc} = \frac{c}{RT}\times\frac{ab}{1+bc}$$

② 当 $bc \gg 1$ 时，$1+bc \approx bc$

上式变为

$$\Gamma = \frac{c}{RT}\times\frac{ab}{bc} = \frac{a}{RT} = \Gamma_\infty = \frac{13.1\times10^{-3}}{8.314\times293.15}$$

$$= 5.375\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

此时表面吸附量与浓度无关，即达饱和吸附。

③ 液面上丁酸分子截面积

$$A = \frac{1}{\Gamma}\times\frac{1}{L} = \frac{RT}{a}\times\frac{1}{L}$$

$$= \frac{8.314\times293.15}{13.1\times10^{-3}}\times\frac{1}{6.023\times10^{23}}\ \text{m}^2$$

$$= 3.08\times10\quad\text{m}^2$$

例5 乙醇的表面张力符合下列公式：$\gamma(\times10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}) = 72-0.5c+0.2c^2$，$c(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ 为乙醇的浓度。计算 25 ℃ 时：

(1) 醇浓度为 0.3、0.5 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 表面超量；

(2) 求出饱和和吸附量；

(3) 计算乙醇分子的截面积。

【思路探索】 (1) 将题给的表面张力与浓度 c 的关系式对 c 求微分，代入吉布斯吸附等温式，进行整理可得吸附量 Γ 和浓度 c 的关系式，然后将题给的有关浓度 c 的数据代入即可求解。(2) 将(1) 的计算结果代入类似的 Langmuir 公式 $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot Kc(1+Kc)$ 得关于 Γ_∞ 的一元方程，即可求解。(3) 根据吸附量与吸附截面积的关系式代入数据直接求解。

【解题过程】 由题中所给 $\gamma = 72-0.5c+0.2c^2$，求偏导数可得

$$(\partial\gamma/\partial c)_{A,p}^{-} = (-0.5+0.4c)\times10^{-3},$$

代入吉布斯吸附等温式 $\Gamma = -\frac{c}{RT}\times\frac{d\gamma}{dc}$，整理得

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\times(-0.5+0.4c)\times10^{-3}$$

(1) $$c = 0.3\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$\Gamma_1 = -c/RT(\partial\gamma/\partial c)_{T,p} = [-0.3/(8.314\times298)]\cdot(-0.5+0.4\times0.3)\times10^{-3}$
$= 4.6012\times10^{-8}\ \text{mol/m}^2$

$$c = 0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3},$$

$\Gamma_2 = [-0.5/(8.314\times298)]\cdot(-0.5+0.4\times0.5)\times10^{-3}$
$= 6.0543\times10^{-8}\ \text{mol/m}^2$

(2) 由类似的 Langmuir 公式：$\Gamma = \Gamma_\infty\cdot Kc/(1+Kc)$ 可得，

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_\infty + 1/\Gamma_\infty K\cdot 1/c$$

带入上述数据，可得方程组

$$\begin{cases}1/(4.6012\times10^{-8}) = 1/\Gamma_\infty + 1/\Gamma_\infty K\cdot 1/0.3\\ 1/(6.0543\times10^{-8}) = 1/\Gamma_\infty + 1/\Gamma_\infty K\cdot 1/0.5\end{cases}$$

解得 $\Gamma_\infty = 11.503\times10^{-8}\ \text{mol/m}^2$

(3) 乙醇分子的截面积为

$A_\infty = 1/\Gamma_\infty N_A = 1/(11.503\times10^{-8}\times6.022\times10^{23}) = 1.4436\times10^{-17}\ \text{m}^2$

例 6 298 K 时某溶质吸附在汞 - 水界面上，服从 Langmuir 吸附公式：

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{ba}{1+ba}$$

式中 x 为吸附量(近似看作表面过剩)，x_m 为最大吸附量，b 为吸附常数，a 为溶质活度。当 $a = 0.2$ 时，$\frac{x}{x_m} = 0.5$。试估计当 $a = 0.1$ 时，汞 - 水的界面张力。已知汞 - 纯水界面张力在该温度时为 $\gamma_0 = 0.416\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$，溶质分子截面积为 $2.0\times10^{-19}\ \text{m}^2$。

【思路探索】 根据题给关系式，结合题给数据，可求出吸附常数 b，然后结合吸附量与分子截面积的关系式，求出吸附量的表达式，然后结合 Gibbs 吸附等温式求解表面张力。

【解题过程】 由题意得：

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{ba}{1+ba}$$

代入数据 $0.5 = \frac{b\times0.2}{1+b\times0.2}$，求得 $b = 5$

利用分子截面积 $A = \frac{1}{x_m L}$ 可得

$$\frac{1}{x_m L} = 2.0\times10^{-19}\ \text{m}^2$$

可得 $$x_m = 8.30\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

因此吸附量 x 为

$$x = x_m\times\frac{ba}{1+ba} = 8.30\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\frac{5a}{1+5a}$$

由 Gibbs 吸附公式：

$$x = -\frac{a}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a}\right)_T = 8.30\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\frac{5a}{1+5a} - \frac{1}{RT}\int_{\gamma_0}^{\gamma}\text{d}\gamma$$

$$= 8.30\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\int_0^a\frac{5}{1+5a}\text{d}a$$

由上式可得

$$\gamma - \gamma_0 = (8.30\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2})RT\ln(1+5a)$$
$$= 0.416\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2} - 8.30\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\times\ln(1+0.5)$$
$$= 0.408\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$$

例 7 设纯水的表面张力与温度的关系符合下面的关系式 $\gamma = 0.075\ 64 - (4.95\times10^{-6})\cdot T$，假定当水的表面积改变时总体积不变，试求：

(1) 在 283 K 及 $1p^\ominus$ 压力下可逆地使水的表面积增加 1 cm^2 时，必须对体系做功多少?

(2) 计算过程中体系的 $\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A,\Delta G$ 及所吸收的热量。

(3) 除去外力，使体系不可逆地自动收缩到原来的表面积，并设不做收缩功。试计算该过程的 $\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta F,\Delta G$ 值及 Q。

【思路探索】 根据题给的表面张力与温度的关系式，代入求出表面张力 γ，然后结合热力学函数的性质及结论求解各热力学函数。

【解题过程】 (1) 根据题给的表面张力与温度的关系式，将 $T = 283$ K 代入得

$$\gamma = (0.075\ 64 - 4.95\times10^{-6}\times283)\text{N}\cdot\text{m}^{-1} = 0.074\ 24\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$W_f = -\gamma\Delta A = -0.742\ 4\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times1\ \text{cm}^2 = -7.424\times10^{-6}\ \text{J}$$

(2)
$$\Delta G = -W_f = 7.424\times10^{-6}\ \text{J}$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_B} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B}$$
$$\Delta S = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B}\times\Delta A = 4.95\times10^{-6}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times1\ \text{cm}^2$$
$$= 4.95\times10^{-10}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$Q = T\Delta S = 283\ \text{K}\times4.95\times10^{-10}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 1.4\times10^{-7}\ \text{J}$$
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 7.564\times10^{-6}\ \text{J}$$
$$\Delta U = \Delta H = 7.564\times10^{-6}\ \text{J}$$
$$\Delta A = \Delta G = 7.424\times10^{-6}\ \text{J}$$

(3)
$$\Delta U = \Delta H = -7.564\times10^{-6}\ \text{J}$$
$$\Delta A = \Delta G = -7.424\times10^{-6}\ \text{J}$$
$$\Delta S = -4.95\times10^{-10}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$Q = \Delta U = -7.56\times10^{-6}\ \text{J}$$

历年考研真题评析

例 1 **(中科院，2007 年)** 某物质 A 在 20 ℃ 时为固体，在 30 ℃ 时熔化。假定水在 20 ~ 35 ℃ 表面张力为 0.0721 N/m，A 溶化前与水的接触角为 90°，试求水与 A 的粘附功，浸润功和铺展系数。如 A 溶化后，其表面张力为 0.502 N/m，水 − A 的界面张力为

0.385 N/m，A能否在水表面铺展？

【思路探索】 根据题给数据，代入到相应的公式直接求解，至于A能否铺展，要计算其铺展系数 $S_{A/水}$，若 $S_{A/水}>0$，则能在水上铺展，若 $S_{A/水}<0$，则不能在水上铺展。

【解题过程】 (1) 粘附功 $W_a=\gamma_水(1+\cos\theta)=0.0721\times(1+0)=0.0721(N/m)$

浸润功 $W_i=\gamma_水\cos\theta=0.721\times0=0$

铺展系数 $S=\gamma_水(\cos\theta-1)=0.0721\times(0-1)=-0.0721(N/m)$

(2) $S_{水/A}=\gamma_A-\gamma_水-\gamma_{水-A}=0.502-0.0721-0.385=0.0449(N/m)$

$S_{A/水}=\gamma_水-\gamma_A-\gamma_{水-A}=0.0721-0.502-0.385=-0.815(N/m)$

$S_{水/A}>0$，水能在A上铺展。$S_{A/水}<0$，A不能在水表面铺展。

例2 (武汉大学，2003年) 将正丁醇($M=0.074\ kg\cdot mol^{-1}$)蒸气骤冷至273 K，发现其过饱和度($p/p^{\ominus}$)约为4时方能自行凝结为液滴，若273 K时正丁醇的表面张力 $\gamma=0.0261\ N\cdot m^{-1}$，密度 $\rho=1000\ kg\cdot m^{-3}$，试计算：

(1) 在此饱和度下所凝结成液滴的半径 r；

(2) 每一液滴中所含正丁醇的分子数。

【思路探索】 将Kelvin公式 $RT\ln(p/p^{\ominus})=2\gamma M/\rho r$ 变形，代入数据直接进行求解。

【解题过程】 (1) 根据Kelvin公式，有：

$$RT\ln(p/p^{\ominus})=2\gamma M/\rho r$$

$$r=2\times0.0261\times0.074/(1000\times8.314\times273\times\ln4)=1.23\times10^{-3}\ m$$

(2) $N=V\rho L/M=63\qquad L=6.023\times10^{23}$

例3 (华南理工，2002年) 在301.9 K时，乙醇水溶液的表面张力 γ 可表示为

$$\gamma=\gamma_0-a\ln(1+bc)$$

式中 γ_0 为纯水的表面张力，a 和 b 均为常数。

(1) 试求出该溶液中乙醇的表面过剩量 Γ 和浓度 c 的关系。

(2) 实验测得 $a=0.0191\ N\cdot m^{-1}$，$b=1.461\ dm^3\cdot mol^{-1}$，试求 $c=0.500\ mol\cdot dm^{-3}$ 时的表面过剩量。

(3) 计算表面过剩 Γ。假设此时表面上的吸附为单分子层吸附，试计算在液面上每个乙醇分子的截面积。已知阿佛加德罗常数 $L=6.023\times10^{23}\ mol^{-1}$。

【思路探索】 (1) 将题给的关系式对 c 进行微分，然后整理代入到Gibbs吸附等温式，可得表面过剩量 Γ 和 c 的关系式。(2) 将题给数据直接代入(3)的关系式进行计算。(3) 若 $bc\gg1$，则 $1+b\approx1$。然后结合(1)的关系式与表面过剩量 Γ 和溶质分子截面积的关系式进行求解。

【解题过程】 (1) 将题给的关系式 $\gamma=\gamma_0-a\ln(1+bc)$ 对"浓度 c"微分得，

$$\frac{d\gamma}{dc}=-a\frac{d\ln(1+bc)}{bc}=-\frac{ab}{1+bc}$$

代入到Gibbs吸附等温式 $\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc}$ 可得

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc}=\frac{abc}{RT(1+bc)}$$

(2) 当 $c = 0.500\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ 时,代入上式可得,

$$\Gamma = \frac{abc}{RT(1+bc)} = \frac{0.019\,1\ \mathrm{N \cdot m^{-1}} \times 1.461\ \mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1}} \times 0.500\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 301.9\ \mathrm{K} \times (1 + 1.461 \times 0.500)}$$
$$= 3.21 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot m^{-2}}$$

(3) 当 $c \to \infty$,即 $bc \gg 1$ 时,

$$\Gamma = \frac{abc}{RT(1+bc)} = \frac{a}{RT} = \Gamma_\infty = \frac{0.019\,1\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 301.9\ \mathrm{K}}$$
$$= 7.61 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot m^{-2}}$$

$$A = 1/(L/\Gamma_\infty) = 1/(6.023 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \times 7.61 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot m^{-2}})$$
$$= 2.18 \times 10^{-19}\ \mathrm{m^2}$$

例 4 **(天津大学,2005 年)**298.2 K 时,水的表面张力 $\gamma = 0.072\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$,$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} = -1.570 \times 10^{-4}\ \mathrm{N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$。试计算在 298.2 K,$p^\ominus$ 下可逆地增大 $2.00 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^2}$ 表面积时,体系吸收之热及所作之功,并求体系的 ΔH、ΔS 和 ΔG。

【思路探索】 本题是对比表面功,比表面吉布斯函数和表面张力概念的考察,代入相应公式即可求解。

【解题过程】 $W = \gamma \Delta A = 0.072 \times 2.00 \times 10^{-4} = 1.44 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}$

$$\Delta G = W' = 1.44 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}$$

因
$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A}$$

所以
$$\Delta S = \int_{A_1}^{A_2} -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} \mathrm{d}A = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} \Delta A$$
$$= 1.570 \times 10^{-4} \times 2.00 \times 10^{-4}$$
$$= 3.14 \times 10^{-8}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

可逆热 $Q - T\Delta S = 298.2 \times 3.14 \times 10^{-8} - 9.36 \times 10^{-8}\ \mathrm{J}$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = (1.44 \times 10^{-5} + 9.36 \times 10^{-6})$$
$$= 2.376 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}$$

本章教材习题全解

1. 在 293 K 时,把半径为 1.0 mm 的水滴分散成半径为 1.0 μm 的小水滴,试计算(已知 293 K 时水的表面 Gibbs 自由能为 $0.072\,88\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$)

(1) 表面积是原来的多少倍?

(2) 表面 Gibbs 自由能增加了多少?

(3) 完成该变化时,环境至少需做多少功?

【思路探索】 由 $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_B}$,可知 $\Delta G_A = \int_{A_1}^{A_2} \gamma \mathrm{d}A$,环境做功 $W_f = -\Delta G_A$。

【解题过程】 (1) 根据分散前后的体积不变,设小水滴数目为 N,

则
$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = N\frac{4}{3}\pi r_2^3$$

$$N = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = \left(\frac{1.0\times10^{-3}\ \mathrm{m}}{1.0\times10^{-6}\ \mathrm{m}}\right)^3 = 10^9$$

所以
$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N4\pi r_2^2}{4\pi r_1^2} = \frac{10^9\times(10^{-6})^2}{(10^{-3})^2} = 1\ 000$$

(2) 表面 Gibbs 自由能的增加量为

$$\Delta G_A = \int_{A_1}^{A_2}\gamma \mathrm{d}A = \gamma(A_2 - A_1) = \gamma(N4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2)$$
$$= 4\pi\times0.072\ 88\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}\times[10^9\times(1.0\times10^{-6}\ \mathrm{m})^2-(1.0\times10^{-3}\ \mathrm{m})^2]$$
$$= 9.145\times10^{-4}\ \mathrm{J}$$

(3)$W = -\Delta G_A = 9.145\times10^{-4}$ J

2. 已知汞溶胶中胶粒(设为球形)的直径为 22 nm 在 1.0 dm^3 的溶胶中含 Hg 为 8×10^{-5} kg,试计算:

(1) 在 1.0 cm^3 的溶胶中的胶粒数。

(2) 胶粒的总表面积。

(3) 若把质量为 8×10^{-5} kg 的汞滴,分散成上述溶胶粒子时,表面 Gibbs 自由能增加多少?已知汞的密度为 13.6 kg · dm^{-3},汞一水界面张力为 $\gamma_{\mathrm{Hg-H_2O}} = 0.375\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$。

【解题过程】 (1) 设 Hg 溶胶的体积为 V,1 cm^3 溶胶中汞的质量为 m

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\pi\times\left(\frac{22}{2}\times10^{-9}\ \mathrm{m}\right)^3 = 5.575\times10^{-24}\ \mathrm{m^3}$$

设 1.0 cm^3 溶胶中的胶粒数为 N'

$$N' = \frac{m}{\rho V} = \frac{8\times10^{-5}\ \mathrm{kg}}{13.6\ \mathrm{kg\cdot dm^{-3}}\times5.575\times10^{-21}\ \mathrm{dm^{-3}}} = 1.055\times10^{15}$$

则
$$N = 10^{-3}\quad N' = 1.055\times10^{15}$$

(2) 胶粒的总表面积

$$A_s = N4\pi r_1^2 = 1.055\times10^{12}\times4\pi\times\left(\frac{22}{2}\times10^{-9}\ \mathrm{m}\right)^2 = 1.604\times10^{-3}\ \mathrm{m^2}$$

(3) 设质量为 8×10^{-5} kg 的一汞滴半径为 r。

则有
$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{m}{\rho}$$

$$r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{3\times8\times10^{-5}}{4\times3.142\times13.6\times10^3}\right)^{1/3}\mathrm{m} = 1.12\times10^{-3}\ \mathrm{m}$$

$$\Delta G = \int_A^{A_1}\gamma \mathrm{d}A_s = \gamma(A_1 - A) = 4\pi\gamma(Nr_1^2 - r^2)$$
$$= \{4\times3.142\times0.375\times[1.055\times10^{12}\times(11\times10^{-9})^2-(1.12\times10^{-3})^2]\}\ \mathrm{J}$$
$$= 5.96\times10^{-4}\ \mathrm{J}$$

3. 试证明:

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \gamma - T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} - p\left(\frac{\partial\gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$

(2) $\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \gamma - T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$

【证明过程】 (1) 因为 $U=G+TS-pV$，则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}+T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}-p\left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)_{T,p}$$

又由 $$dG=-SdT+Vdp+\gamma dA_s$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\gamma,\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s},\left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

故替换后可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\gamma-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}+p\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

(2) 由于 $H=G+TS$，则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}+T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}$$

由 $dG=-SdT+Vdp+\gamma dA_s$，根据全微分方程性质得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\gamma,\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

替换后得 $$\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\gamma-T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

4. 已知水的表面张力与温度的关系式为

$$\gamma=(75.64-0.004\,95\ T/K)\times 10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$$

在 283 K 时，可逆地使一定量纯水的表面积增加 0.01 m^2（设体积不变），求系统的如下各个量：$\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A,\Delta G,Q$ 和 W。

【解题过程】 由题意

$\gamma=(75.64-0.004\,95\ T/K)\times 10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$

$T=283$ K 时

$\gamma=(75.64-0.004\,95\times 283\ K/K)\times 10^{-3}\ N\cdot m^{-1}=0.074\,2\ N\cdot m^{-1}$

$\Delta G=\gamma dA=0.074\,2\ N\cdot m^{-1}\times 0.01\ m^2=7.42\times 10^{-4}\ J$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_B}=-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A_s,p,n_B}$$
$$=0.004\,95\times 10^{-3}\ N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$=4.95\times 10^{-6}\ N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$$

故 $\Delta S=(4.95\times 10^{-6}\times 0.01)J\cdot K^{-1}=4.95\times 10^{-8}\ J\cdot K^{-1S}$

$\Delta U=\Delta H=\Delta G+T\Delta S$

$=7.42\times 10^{-4}\ J+283\ K\times 4.95\times 10^{-8}\ J\cdot K^{-1}$

$=7.56\times 10^{-4}\ J$

$$W=-\Delta G=-7.42\times 10^{-4}\ J$$

$$\Delta A=\Delta G=7.42\times 10^{-4}\ J$$

$$Q=T\Delta S=283\ K\times 4.95\times 10^{-8}\ J\cdot K^{-1}=1.4\times 10^{-5}\ J$$

5. 把半径为 R 的毛细管插在某液体中，设该液体与玻璃间的接触角为 θ，毛细管中液体所成凹面的曲率半径为 R'，液面上升到 h 高度后达到平衡，试证明液体的表面张力可近似表示为

$$\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$$

【思路探索】 根据球面下的附加压力公式 $p_s = \frac{2\gamma}{R}$，并且附加压力与上升的液柱产生的静压力 $\Delta\rho gh$ 相等时，才能实现力的平衡，进行公式变形。

【证明过程】 液面在毛细管中达平衡时，上升液柱的静压力 Δp 与弯曲表面上的附加压力 p_s 相等

$$\Delta p = p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \Delta\rho gh$$

其中 $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$，通常情况下 $\rho_l \gg \rho_g$

可近似得 $$\Delta\rho = \rho_l = \rho$$

因为 $$\cos\theta = \frac{R}{R'}, R' = \frac{R}{\cos\theta}$$

带入前式得 $$\frac{2\gamma}{R/\cos\theta} = \rho gh$$

整理得 $$\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$$

6. 在 298 K 和 101.325 kPa 压力下，将直径为 1.0 μm 的毛细管插入水中，问需在管内加多大压力才能防止水面上升?若不加额外的压力，让水面上升，达平衡后管内液面上升多高?已知该温度下水的表面张力为 0.072 $N \cdot m^{-1}$，水的密度为 1 000 $kg \cdot m^{-3}$，设接触角为 0°，重力加速度 g 为 9.8 $m \cdot s^{-2}$。

【思路探索】 根据球面下的附加压力公式 $p_s = \frac{2\gamma}{R}$，液体在毛细管上升(或下降)的高度 $h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gr}$ 代入数据直接进行计算。

【解题过程】 (1) 若要防止水面上升，所施加的压力应等于弯曲液面的附加压力 p_s，根据题意其接触角为 0°，则有 $R = R'$。

$$p_s = \frac{2\gamma\cos\theta}{R} = \frac{2 \times 0.072\ N \cdot m^{-1} \times \cos 0°}{\frac{1.0}{2} \times 10^{-6}\ m} = 288\ kPa$$

不施加外力，水面上升达平衡时，液面上升高度为

$$h = \frac{p_s}{\rho g} = \frac{288 \times 10^3\ N \cdot m^{-2}}{1\ 000\ kg \cdot m^{-3} \times 9.8\ m \cdot s^{-2}} = 29.39\ m$$

7. 将内径为 0.1 mm 的毛细管插入水银中，管内液面将下降多少?已知在该温度下水银的表面张力为 0.47 $N \cdot m^{-1}$，水银的密度为 $13.6 \times 10^3\ kg \cdot m^{-3}$，重力加速度 $g = 9.8\ m \cdot s^{-2}$，设接触角近似等于 180°。

【思路探索】 根据液体在毛细管上升(或下降)的高度 $h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gr}$ 代入数据直接进行计算。

【解题过程】 水银在毛细管中上升(或下降)的高度为

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gR}$$

第13章

$$= \frac{2\times 0.47\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times \cos 180^\circ}{1.36\times 10^4\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times 9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times 0.5\times 10^{-4}\ \mathrm{m}}$$

$$= -0.141\ \mathrm{m}$$

8. 已知在 298 K 时，平面上水的饱和蒸气压为 3 168 Pa，求在相同温度下，半径为 3 nm 的小水滴上的饱和蒸气压。已知此时水的表面张力为 0.072 N·m^{-1}，水的密度为 1 000 kg·m^{-3}，水的摩尔质量为 18.0 g·mol^{-1}。

【思路探索】 将数据代入 Kelvin 公式 $RT\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)g = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$ 直接进行计算。

【解题过程】 设平面上水的蒸汽压为 p_0，小水滴的蒸汽压为 p，根据 Kelvin 公式，有 $RT\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$

则 $\ln = \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT_\rho R'}$ 代入数据可得

$$\ln\frac{p}{3\ 168\ \mathrm{Pa}} = \frac{2\times 0.072\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times 18.0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 298\ \mathrm{K}\times 1\ 000\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times (3\times 10^{-9}\ \mathrm{m})}$$

$$= 0.348\ 7$$

$$\frac{p}{p_0} = 1.417,\ p = (1.417\times 3\ 168)\mathrm{Pa} = 4\ 489\ \mathrm{Pa}$$

9. 373 K 时，水的表面张力为 0.058 9 N·m^{-1}，密度为 958.4 kg·m^{-3}，问直径为 100 nm 的气泡内（即球形凹面上），在 373 K 时的水蒸气压力为多少？在 101.325 kPa 外压下，能否从 373 K 的水中蒸发出直径为 100 nm 的蒸气泡。

【解题过程】 设平面上水的蒸气压为 p_0，小水滴的蒸汽压为 p，根据 Kelvin 公式，有 $RT\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$

则
$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT_\rho R'}$$

对于凹液面，曲率半径为负，则

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\times 0.058\ 9\times 0.018}{8.314\times 373\times 958.4\times(-0.5\times 10^{-7})} = -0.014\ 27$$

$$\frac{p}{p_0} = 0.985\ 8$$

373 K 时，水面上的饱和蒸气压 p_0 为 101 325 Pa，故在气泡内的水蒸气压力为 $p =$ 99.89 kPa

因 $p < p_{外}$，所以不能从 373 K 的水中蒸发出直径为 100 nm 的蒸气泡。

10. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中，用飞机撒干冰微粒，使气温骤降至 293 K，水汽的过饱和度（p/p_s）达 4。已知在 293 K 时，水的表面张力为 0.072 88 N·m^{-1}，密度为 997 kg·m^{-3}。试计算：

(1) 在此时开始形成雨滴的半径。

(2) 每一雨滴中所含水的分子数。

【解题过程】 (1) 根据 Kelvin 公式有

$$RT\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

开始凝结的雨滴半径为

$$R' = \frac{2\gamma M}{RT\rho\ln(p/p_s)}$$

$$= \frac{2\times 0.072\ 88\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times 18.8\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 293\ \mathrm{K}\times 997\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times \ln 4}$$

$$= 7.79\times 10^{10}\ \mathrm{m}$$

(2) 每一雨滴中含水的质量为

$$m = \frac{4}{3}\pi(R')^3\rho$$

$$= \frac{4}{3}\times 3.14\times(7.79\times 10^{-10}\ \mathrm{m})^3\times 997\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$$

$$= 1.97\times 10^{-24}\ \mathrm{kg}$$

则雨滴中所含水的分子数

$$N = \frac{m}{M}L = \frac{1.97\times 10^{-24}\ \mathrm{kg}}{18.0\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol}}\times 6.022\times 10^{23} = 66$$

11. 298 K 时，1,2- 二硝基苯(NB) 在水中所形成的饱和溶液的浓度为 $5.9\times 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，计算直径为 0.01 μm 的二硝基苯微球在水中的溶解度。已知在该温度下，二硝基苯与水的界面张力为 $\gamma_{\mathrm{NB-H_2O}} = 0.025\ 7\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$，二硝基苯的密度为 $1\ 566\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，摩尔 质量为 $168\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$。

【解题过程】 由 Kelvin 公式

$RT\ln\dfrac{c}{c_0} = \dfrac{2\gamma_{\mathrm{l-s}}M}{\rho R'}$，则 $\ln\dfrac{c}{c_0} = \dfrac{2\gamma_{\mathrm{l-s}}M}{RT\rho R'}$ 代入题给数据可得，

$$\ln\frac{c}{5.9\times 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}$$

$$= \frac{2\times 0.025\ 7\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times 0.168\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 298\ \mathrm{K}\times 1\ 566\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times 0.005\times 10^{-6}\ \mathrm{m}}$$

解得 $c = 9.2\times 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}} \approx 9.2\times 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

$S = M\cdot c = 168\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-3}}\times 9.2\times 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}} = 1.54\times 10^{-3}$

12. 在 293 K 时，酪酸水溶液的表面张力与浓度的关系为

$$\gamma = \gamma_0 - 12.94\times 10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\ln(1+19.64c/c^{\ominus})$$

(1) 导出溶液的表面过剩 Γ 与浓度 c 的关系式；

(2) 求 $c = 0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时，溶液的表面过剩值；

(3) 求 Γ_∞ 的值；

(4) 求酪酸分子的截面积。

【解题过程】 (1) 由于 $\gamma = \gamma_0 - 12.94\times 10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\ln(1+19.64c/c^{\ominus})$

求导得 $$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^{\ominus})} = -\frac{12.94\times 10^{-3}\times 19.64}{1+19.64c/c^{\ominus}}$$

设酪酸水溶液中酪酸的活度近似等于 1，则

$$\Gamma = -\frac{c/c^{\ominus}}{RT}\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^{\ominus})} = \frac{c/c^{\ominus}}{RT}\cdot\frac{0.254\ 1}{1+19.64c/c^{\ominus}}$$

(2) 将 $c = 0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 带入得

$$\Gamma = \frac{0.01}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293\ \text{K}}\times\frac{0.2541\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{1+19.64\times 0.01} = 8.72\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(3) 当浓度增大，使 $19.64\ c/c^{\ominus}\gg 1$ 时，表面超额与浓度无关，达到饱和吸附，即

$$\Gamma_{\infty} = \frac{12.94\times 10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{RT} = 5.31\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(4)Γ_{∞} 非常接近单位表面上酪酸分子的总物质的量。

则铬酸分子的截面积为

$$A_{\text{m}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}L} = \frac{1}{5.31\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times 6.022\times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 3.1\times 10^{-19}\ \text{m}^2$$

13. 在 298 K 时有一月桂酸的水溶液，当表面压 $\pi = 1.0\times 10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 时，每个月桂酸分子的截面积为 41 nm²，假定月桂酸能在水面上形成理想的二维表面膜，试计算该二度空间的摩尔气体常数。

【思路探索】 由二度空间理想气体状态方程 $\pi A = nRT$ 代入题给数据进行计算。

【解题过程】 由于在二维空间内，有 $\pi A = nRT$

故二维空间的摩尔气体常数为

$$R = \frac{\pi A}{nT}$$

$$= \frac{1.0\times 10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times 41\times (10^{-9})^2\ \text{m}^2\times 6.023\times 10^{23}}{1\ \text{mol}\times 298\ \text{K}}$$

$$= 8.29\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-2}$$

14. 在 298 K 时，将含 1 mg 蛋白质的水溶液铺在质量分数为 0.05 的$(NH_4)_2SO_4$溶液表面，当溶液表面积为 0.1 m² 时，测得其表面压 $\pi = 6.0\times 10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。试计算该蛋白质的摩尔质量。

【解题过程】 $\dfrac{\pi}{c} = \dfrac{RT}{M}$

$$M = \frac{RTc}{\pi} = \frac{RT\dfrac{m}{A_{\text{s}}}}{\pi}$$

$$= \frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\dfrac{1\times 10^{-6}\ \text{kg}}{0.1\ \text{m}^2}}{6.0\times 10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}$$

$$= 41.3\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

15. 在 298 K 时，用刀片刮下稀肥皂水的极薄表面吸附层 0.03 m²，得到 0.002 dm³ 溶液，测得其中含肥皂量为 4.013×10^{-5} mol，而同体积的本体溶液中含肥皂量为 4.000×10^{-5} mol。设稀肥皂水溶液的表面张力与肥皂的活度呈线性关系，即 $\gamma = \gamma_0 - Aa$，活度因子为 1。试计算在 298 K 时该溶液的表面张力。已知 298 K 时，纯水的表面张力为 $0.072\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。

【思路探索】 根据题中 $\gamma = \gamma_0 - Aa$ 有 $\dfrac{\text{d}\gamma}{\text{d}a} = -A$，代入吉布斯吸附公式，得到 Γ_2 与 γ 的关系式，而 Γ_2 由 $\dfrac{n_2 - n_1}{A}$ 可求，所以 γ 可解。

【解题过程】 已知：$\gamma = \gamma_0 - Aa$

两边求导得 $$\frac{d\gamma}{da}=-A$$

又有吉布斯吸附公式

$$\Gamma_2=-\frac{a}{RT}\cdot\frac{d\gamma}{da}=\frac{Aa}{RT}=\frac{\gamma_0-\gamma}{RT}$$

而表面超量为

$$\Gamma_2=\frac{n_2-n_1}{A}=\left[\frac{(4.013-4.000)\times10^{-5}}{0.03}\right]\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}=4.33\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

故可得

$$\gamma=\gamma_0-RT\Gamma_2=(0.072-8.314\times298\times4.33\times10^{-6})\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$=0.061\ 27\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

16. 293 K，根据下列界面张力的数据：

界面	苯-水	苯-气	水-气	汞-气	汞-水	汞-苯
$\gamma/(10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	35.0	28.9	72.7	483	375	357

试计算下列情况的铺展系数及判断能否铺展：

(1) 苯在水面上(未互溶前)；

(2) 水在汞面上；

(3) 苯在汞面上。

【思路探索】 分别计算三种情况下的铺展系数S，如果S小于零则不能铺展，大于零则能铺展。

【解题过程】 根据铺展系数 $S=\gamma_{g-s}-\gamma_{g-l}-\gamma_{l-s}$

所以有

(1)$S=\gamma_{水}-\gamma_{苯}-\gamma_{苯-水}=(0.072\ 7-0.028\ 9-0.035)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=0.008\ 8\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}>0$ 未溶前，苯在水面上能铺展。

(2)$S=\gamma_{汞}-\gamma_{水}-\gamma_{汞-水}=(0.483-0.072\ 7-0.375)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=0.035\ 3\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}>0$，水能在汞面上铺展。

(3)$S=\gamma_{汞}-\gamma_{苯}-\gamma_{汞-苯}=(0.483-0.0289-0.375)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=0.097\ 1\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}>0$，苯能在汞面上铺展。

17. 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热至1 273 K时，试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件的表面。已知该温度下 Al_2O_3(s) 的表面张力 $\gamma_{s-g}=1.0\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，液态银表面张力 $\gamma_{l-g}=0.88\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，液态银与 Al_2O_3(s) 的界面张力 $\gamma_{s-l}=1.77\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

【思路探索】 接触角 $\theta>90°$，则固体不为液体所润湿，当 $0°<\theta<90°$，固体能被液体润湿。

【解题过程】 由杨氏润湿方程

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{s-g}-\gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}}=\frac{1.0-1.77}{0.88}=-0.875$$
$$\theta=151°>90°$$

因此液态银不能润湿氧化铝瓷件表面。

18. 已知水-石墨系统的下述数据，在298 K时，水的表面张力$\gamma_{g-l}=0.072\ N\cdot m^{-1}$，水与石墨的接触角为90°。求水与石墨的黏附功、浸湿功和铺展系数。

【解题过程】 因水与石墨的接触角$\theta=90°$

粘附功$W_a=\gamma_{l-g}(1+\cos\theta)=0.072\ N\cdot m^{-1}\times(1+\cos 90°)=0.072\ N\cdot m^{-1}$

湿润功$W_i=\gamma_{l-g}\cos\theta=0.072\ N\cdot m^{-1}\times\cos 90°=0$

铺展系数$S=\gamma_{l-g}(\cos\theta-1)=0.072\ N\cdot m^{-1}\times(\cos 90°-1)=-0.072\ N\cdot m^{-1}$

19. 设$CHCl_3(g)$在活性炭上的吸附服从Langmuir吸附等温式。在298 K时，当$CHCl_3(g)$的压力为5.2 kPa及13.5 kPa时，平衡吸附量分别为0.069 2 $m^3\cdot kg^{-1}$和0.082 6 $m^3\cdot kg^{-1}$（已换算成标准状态），求：

(1)$CHCl_3(g)$在活性炭上的吸附系数a；

(2) 活性炭的饱和吸附量V_m；

(3) 若CHCl(g)分子的截面积为0.32 nm^2，求活性炭的比表面积。

【解题过程】 由Langmuir吸附等温式：

$$\theta=\frac{V}{V_m}=\frac{ap}{1+ap}$$

又有

$$V_1=0.069\ 2\ m^3\cdot kg^{-1}$$

$$p_1=5.2\ kPa/101.325\ kPa=0.051\ 3$$

$$V_2=0.082\ 6\ m^3\cdot kg^{-1}$$

$$p_2=13.5\ kPa/101.325\ kPa=0.133\ 2$$

$$\begin{cases}\dfrac{0.069\ 2}{V_m}=\dfrac{0.513a}{1+0.051\ 3a}\\[2ex]\dfrac{0.0826}{V_m}+\dfrac{0.133\ 2a}{1+0.133\ 2a}\end{cases}$$

解得

$$a=54.34$$

$$V_m=0.094\ 0\ m^3\cdot kg^{-1}$$

故活性炭的比表面积

$$S=nLA_m=\frac{V_m}{0.022\ 4}LA_m$$

$$=\left(\frac{0.094\ 1}{0.022\ 4}\times 6.022\times 10^{23}\times 0.32\times 10^{-18}\right)m^2\cdot kg^{-1}$$

$$=8.10\times 10^5\ m^2\cdot kg^{-1}$$

20. 在液氮温度时，$N_2(g)$在$ZrSO_4(s)$上的吸附符合BET公式。今取17.52 g样品进行吸附测定，$N_2(g)$在不同平衡压力下的被吸附体积如表所示（所有吸附体积都已换算成标准状况），已知饱和压力$p_s=101.325\ kPa$

p/kPa	1.39	2.77	10.13	14.93	21.01	25.37	34.13	52.16	62.82
$V/(10^{-3}\ dm^3)$	8.16	8.96	11.04	12.16	13.09	13.73	15.10	18.02	20.32

试计算：

(1) 形成单分子层所需$N_2(g)$的体积；

(2) 每克样品的表面积，已知每个$N_2(g)$分子的截面积为0.162 nm^2。

【思路探索】 将公式变形为$\frac{p}{V(p_s-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\cdot\frac{p}{p_s}$，以$\frac{p}{V(p_s-p)}$对$\frac{p}{p_s}$作图，得一直线，求得斜率和截距，从而求得 V_m。

【解题过程】 根据 BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V(p_s-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\frac{p}{p_s}$$

以$\frac{p}{V(p_s-p)}/\mathrm{dm^{-3}}$ 对 p/p_s 作图，应得一直线，作图数据如下：

$\frac{p}{V(p_s-p)}/(10^{-2}\ \mathrm{dm^{-3}}$	0.16	0.31	1.01	1.42	2.00	2.43	3.36
p/p_s	0.013 6	0.027 3	0.100	0.147	0.207	0.250	0.337

作图得一直线(图略)

斜率 $=\frac{C-1}{V_mC}=93\ \mathrm{dm^{-3}}$

截距 $=\frac{1}{V_mC}=1.0\ \mathrm{dm^{-3}}$

求得 $C=94$，故

$V_m=1.06\times10^{-2}\ \mathrm{dm^3}$

$S=\frac{1.06\times10^{-2}\ \mathrm{dm^3}}{22.4\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}}\times6.02\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}\times[0.162\times(10^{-9}\ \mathrm{m})^2]=46.15\ \mathrm{m^2}$

因此每克样品的表面积

$$A_0=\frac{S}{m}=\frac{46.15\ \mathrm{m^2}}{17.52\ \mathrm{g}}=2.63\ \mathrm{m^2\cdot g^{-1}}$$

21. 已知在某活性炭样品上吸附 $8.95\times10^{-4}\ \mathrm{dm^3}$ 的 $N_2(g)$(在标准状态下)，吸附的平衡压力与温度之间的关系为

T/K	194	225	273
p/kPa	466	1 165	3 537

计算上述条件下，$N_2(g)$ 在活性炭上的吸附热。

【思路探索】 对克拉贝龙－克劳修斯方程$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=-\frac{Q}{RT^2}$两边积分，得 $\ln p=-\frac{Q}{RT}+C$，作图得直线，根据斜率和截距求解。

【解题过程】 由克拉贝龙－克劳修斯方程，

$$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial T}\right)_q=\frac{Q}{RT^2}$$

做不定积分得

$$\ln p=-\frac{Q}{R}\frac{1}{T}+C$$

以 $\ln p$ 对$\frac{1}{T}$作图得一直线(图略)

所用数据如下：

$\ln(p/[p])$	13.05	13.97	15.09
$\frac{1}{T}\times10^3/\mathrm{K}^{-1}$	5.155	4.444	3.663

斜率为
$$-\frac{Q}{R}=-1.32\times10^3\ \mathrm{K}$$
$$Q=1.32\times10^3\ \mathrm{K}\times8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=10.97\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

22. 某多相催化反应$C_2H_6(g)+H_2(g)\xrightarrow{Ni/SiO_2}2CH_4(g)$，在464 K时，测得数据如下：

p_{H_2}/kPa	10	20	40	20	20	20
$p_{C_2H_6}$/kPa	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	10
r/r_0	3.10	1.00	0.20	0.29	1.00	2.84

r代表反应速率，r_0是当$p_{H_2}=20$ kPa和$p_{C_2H_6}=3.0$ kPa时的反应速率。

(1) 若反应速率公式可表示为$r=p_{H_2}^{\alpha}p_{C_2H_6}^{\beta}$，根据以上数据求出$\alpha$和$\beta$的值。

(2) 证明反应历程可表示为

$$C_2H_6(g)+[K]\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}[C_2K]+3H_2(g)\qquad 快平衡$$

$$[C_2K]+H_2(g)\xrightarrow{k_2}2CH(g)+[K]\qquad 速控步$$

$$CH(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\xrightarrow{k_3}CH_4(g)\qquad 快反应$$

式中[K]为催化剂的活性中心。

【解题过程】 (1) 根据前三组数据，$p(C_2H_6)$保持不变，

又由速率公式$r=kp^{\alpha}(H_2)p^{\beta}(C_2H_6)$，则
$$\frac{r_1}{r_3}=\frac{3.10}{0.20}=\left(\frac{10}{40}\right)\alpha,\alpha=-2$$

用后三组数据，保持p_{H_2}不变，得
$$\frac{r_4}{r_6}=\frac{0.29}{2.84}=\left(\frac{1.0}{10}\right)^{\beta},\beta=1$$

(2) 证明：假设所给历程正确，因为第二步为速控步

则
$$r=k_2[C_2K]p_{H_2}$$

由第一步，得
$$[C_2K]=\frac{k_1}{k_{-1}}\cdot\frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^3\,p_{H_2}}$$

所以
$$r=k_2\cdot\frac{k_1}{k_{-1}}\cdot\frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^3}p_{H_2}$$

令
$$k=k_2k_1/k_{-1},r=kp_{C_2H_6}p_{H_2}^{-2}$$

与$\alpha=-2,\beta=-1$一致

因此题中所给反应历程是正确的。

23. 测定 $H_2(g)$ 在洁净的金属钨表面上的化学吸附热为 150.6 kJ·mol^{-1}，用气态氢原子 H(g) 进行吸附时的化学吸附热为 293 kJ·mol^{-1}，已知 $H_2(g)$ 的解离能为436 kJ·mol^{-1}。

(1) 根据以上数据说明 $H_2(g)$ 在金属钨表面上的吸附是分子吸附还是原子吸附?

(2) 若 $H_2(g)$ 在金属钨表面上的吸附系数为 α，氢的平衡分压为 p，试写出 Langmuir 吸附等温式。

【解题过程】 (1) 由于 H_2 分子进行化学吸附时，并不需要预先解离，即不需要具备439 kJ·mol^{-1} 那么高的能量，只要吸收一定的化学吸附活化能，就能达到 H 原子的化学吸附，所以只要加热到一定温度，$H_2(g)$ 在 W 表面就能达到原子吸附。

(2) 由于 $H_2(g)$ 的吸附是原子吸附，即一个吸附质粒子在吸附时解离成两个粒子，故其 Langmuir 吸附等温式为

$$\theta = \frac{a^{1/2}p^{1/2}}{1+a^{1/2}p^{1/2}}$$

在低压下，$a^{1/2}p^{1/2} \ll 1$，上式可简化为 $\theta = a^{1/2}p^{1/2}$

24. 某气态物质 A(g) 在固体催化剂上发生异构化反应，其机理如下：

$$A(g) + [K] \overset{a_A}{\rightleftharpoons} [AK] \xrightarrow{k_2} B(g) + [K]$$

式中[K]为催化剂的活性中心。设表面反应为决速步，假定催化剂表面是均匀的。

(1) 导出反应的速率方程。

(2) 在 273 K 时测得，高压下的速率常数 $k_{高压} = 500\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$，低压下的速率常数 $k_{低压} = 10\ \text{s}^{-1}$。求 a_A 的值和该温度下，当反应速率 $r = -\frac{dp}{dt} = 250\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 A(g) 的分压。

【解题过程】 (1) 反应速率方程为

$$r = -\frac{dp}{dt} = k_2\theta_A \text{ 又 } \theta_A = \frac{a_A p_A}{1+a_A p_A}, \text{则 } r = \frac{k_2 a_A p_A}{1+a_A p_A}$$

(2) 当压力很高时，$a_A p_A \gg 1$

则 $$r = \frac{k_2 a_A p_A}{a_A p_A} = k_2$$

即 $$k_2 = k_{高压} = 500\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

当压力很低时，$a_A p_A \ll 1$

则 $$r = k_2 a_A p_A = k p_A$$

即 $$k_2 a_A = k = k_{低压}$$

故 $$a_A = \frac{k_{低压}}{k_2} = \frac{10}{500}\ \text{kPa}^{-1} = 0.02\ \text{kPa}^{-1}$$

又 $$r = -\frac{dp}{dt} = \frac{k_2 a_A p_A}{1+a_A p_A} = 250\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

即 $$\frac{500\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1} \times 0.02\ \text{kPa}^{-1}\cdot p_A}{1+0.02\ \text{kPa}^{-1}\cdot p_A} = 250\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

可解得 $$p_A = 50\ \text{kPa}$$

复习题参考答案

1. 比表面有哪几种表示方法?表面张力与表面 Gibss 自由能有哪些异同点?

答:(1) 比表面可以用单位质量物质的表面表示,$A_0=\dfrac{A_s}{m}$,单位通常以 $m^2\cdot g^{-1}$ 表示;还可以用单位体积物质的表面积表示,$A_0=\dfrac{A_s}{V}$,单位为 m^{-1}。

(2) 表面张力是在相表面的切面上,垂直作用于表面上任意单位长度切线的表面收缩力,表面自由能的广义定义为在指定各相应变量不变的情况下,每增加单位表面积时,其热力学函数的增值;狭义的定义是指在等温、等压和组成不变时,每增加单位表面积时体系吉布斯自由能的增值。表面张力与表面 Gibbs 自由能物理意义不同,单位不同,但具有相同的数值。

2. 为什么气泡、小液滴、肥皂泡等都呈圆形?玻璃管口加热后会变得光滑并缩小(俗称圆口),这些现象的本质是什么?用同一支滴管滴出相同体积的苯、水和 NaCl 溶液,所得滴数是否相同?

答:(1) 因为只有在球面上各点的曲率相同,各处的附加压力也相同,气泡、液滴等才会呈稳定的状态,另外,相同体积的物质,球形的表面积最小,表面总的 Gibbs 自由能最低,所以变成球状最稳定,这就是气泡、小液滴、肥皂泡呈圆形的原因。

(2) 所得滴数不同,因为不同的物质具有不同的表面张力。

3. 用学到的关于界面现象的知识解释以下几种做法或现象的基本原理:① 人工降雨;② 有机蒸馏中加沸石;③ 多孔固体吸附蒸气时的毛细凝聚;④ 过饱和溶液、过饱和蒸汽、过冷液体等过饱和现象;⑤ 重量分析中的“陈化”过程;⑥ 喷洒农药时为何常常要在药液中加少量表面活性剂。

答:这些现象都可以用 Kelvin 公式解释$\dfrac{\Delta p}{p_0}=\dfrac{2\gamma M}{RTR'\rho}$,液滴越小,蒸气压越大;凹液面曲率半径为负值,气泡愈小,蒸气压越低;细孔道内弯曲液面上的蒸气压比平面上小;小颗粒的溶解度比大颗粒大,等等。

4. 如图 13-1 所示,在三通活塞的两端涂上肥皂液,关断右端通路,在左端吹一个大泡;然后关闭左端,在右端吹一个小泡,最后让左右两端相通。试问当将两管接通后,两泡的大小有何变化?到何时达到平衡?讲出变化的原因及平衡时两泡的曲率半径的比值。

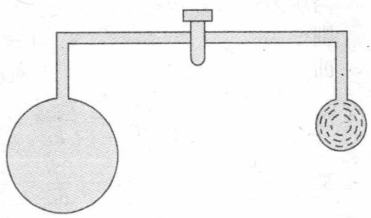


图 13-1

答:根据拉普拉斯公式 $p_s=\dfrac{4\gamma}{R}$,曲率半径愈小,受到的附加压力愈大,且附加压力指向曲面圆心,与外压方向一致,因此两气泡连通后,大气泡会变得更大,小气泡会变得更小,直到小气泡收缩至毛

细管口，其液面的曲率半径与大气泡相等时为止。

5. 因系统的Gibbs自由能越低，系统越稳定，所以物体总有降低本身表面Gibbs自由能的趋势。请说说纯液体、溶液、固体是如何降低自己的表面Gibbs自由能的。

答：表面积的缩小和表面张力的降低，都可以降低系统的Gibbs自由能，纯液体尽可能缩小表面积，液滴都呈球状；溶液通过缩小表面积，调节表面浓度来降低表面能；固体通过吸附来降低表面能。

6. 为什么小晶粒的熔点比大块的固体的溶点略低，而溶解度却比大晶粒大？

答：因为在体积相同的情况下，分割得越细比表面积就越大，致使微小粒子的表面效应突出，物理化学性质发生变化。

7. 若用$CaCO_3$(s)进行热分解，问细粒$CaCO_3$(s)的分解压(p_1)与大块$CaCO_3$(s)的分解压(p_2)相比，两者大小如何？试说明为什么？

答：细粒$CaCO_3$(s)的分解压大。

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(CaO) + \Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2) - \Delta_f G_m^{\ominus}(CaCO_2)$$

细粒的$CaCO_3$有较大的表面能，使$\Delta G_m^{\ominus}$减少，又$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$，所以$K_p^{\ominus}$增大，$p_{CO_2}$正比于$K_p^{\ominus}$，所以$p_{CO_2}$也增大，即细粒$CaCO_3$的分解压大。

8. 设有内径一样大的a,b,c,d,e,f管及内径比较大的g管一起插入水中(如图13-2所示)，除f管内壁涂有石蜡外，其余全是洁净的玻璃管，若a管内液面升高为h，试估计其余管内的水面高度？若先将水在各管内(c,d管除外)都灌到h的高度，再让其自动下降，结果又如何？

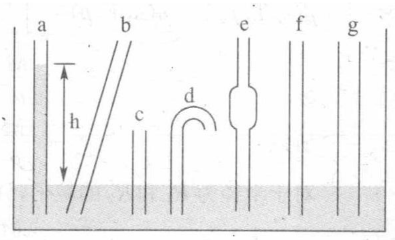


图13-2

答：(1)b管夜面与a管升高，c,b管在管口处稍呈凹形，e管液面处于粗细管下相交处，f管液面低于管外液面，g管液面几乎与管外液面相平。

(2)a,b,f,g管与(1)相同，e管液面高于h。

9. 把大小不等的液滴(或萘粒)密封在一玻璃罩内，隔相当长时间后，估计会出现什么现象？

答：隔相当长时间后，液滴(或萘粒)会聚集在一起。

10. 为什么泉水和井水都有较大的表面张力？当将泉水小心注入干燥杯子时，水面会高出杯面，这是为什么？如果在液面上滴一滴肥皂液，会出现什么现象？

答：因为泉水和井水中含有较多的无机盐离子，这些离子都是非表面活性物质，会使泉水和井水的表面张力增大，较大的表面张力会使水面高出杯面，能使滴在上面的肥皂液起泡。

11. 为什么在相同的风力下，海面的浪会比湖面的大？用泡沫护海堤的原理是什么？

答：(1)海水中含有大量的非表面活性物质无机盐离子，使表面张力增大，因此相同风力下海面的浪比湖面的大。

(2)泡沫护海堤的原理是通过加入表面活性剂使表面张力降低，有助于降低系统的表面自由能而使系统得以稳定。

12. 如果某固体的大粒子(半径为 R_1') 在水中形成饱和溶液的浓度为 c_1，微小粒子(半径为 R_2') 在水中形成饱和溶液的浓度为 c_2，固一液界面张力为 γ_{s-1}，试证明饱和溶液浓度与曲率半径的关系式为

$$\ln\frac{c_2}{c_1}=\frac{2\gamma_{s-1}}{RT\rho}\left(\frac{1}{R_2}-\frac{1}{R_1}\right)$$

式中 M 为该固体的摩尔质量，ρ 为其密度。

答:对于大块固体($p=\infty$) 与溶液达平衡时

$$p(\mathrm{s},T,p)=\mu^{\Delta}(\mathrm{l},T,p)+RT\ln\frac{c_0}{c^{\ominus}} \quad ①$$

半径为 R' 的小粒子与溶液达平衡时

$$\mu(\mathrm{s},t,p_{g'})-\mu^{\Delta}(\mathrm{l},T,p)-RT\ln\frac{c_{g'}}{c_0} \quad ②$$

②－①得

$$\mu(\mathrm{s},t,p_{g'})-\mu(\mathrm{s},T,p)=RT\ln\frac{c_g{}'}{c^{\ominus}}$$

$$\mu(\mathrm{s},T,p_{g'})-\mu(\mathrm{s},T,p)=\int_p^{p_g{}'}V\mathrm{d}p=\int_p^{p_g{}'}\frac{M}{\rho}\mathrm{d}p=\frac{M}{\rho}(p_{g'}-p)=\frac{M}{\rho}p_s$$

$$=\frac{M}{\rho}\cdot\frac{2\gamma_{l-g}}{R}$$

所以
$$\frac{M}{\rho}\cdot\frac{2\gamma_{l-g}}{R'}=RT\ln\frac{c_{g'}}{c_0}$$

对于半径为 R_1' 和 R_2' 的粒子，分别有

$$\frac{M}{\rho}\cdot\frac{2\gamma_{l-g}}{R_1'}=RT\ln\frac{c_1}{c_0} \quad ③$$

$$\frac{M}{\rho}\cdot\frac{2r_{l-g}}{R_2'}=RT\ln\frac{c_2}{c_0} \quad ④$$

③－④得

$$\ln\frac{c_2}{c_1}=\frac{2\gamma_{l-g}M}{RT\rho}\left(\frac{1}{R_2'}-\frac{1}{R_1'}\right)$$

13. 什么叫表面压?如何测定?它与通常的气体压力有何不同?

答:铺展的膜在表面上对单位长度的浮片施加的力称为表面压，其数值等于铺膜前后表面张力之差，即 $\pi=\gamma_0-\gamma$，γ_0 是纯水的表面张力，γ 是有膜后的表面张力，它与通常的气体压力不同之处在于，表面压是二维压力，是可以直接测定的。

14. 接触角的定义是什么?它的大小受哪些因素影响?如何用接触角的大小来判断液体对固体的润湿情况?

答:(1) 当系统达平衡时，在气、液、固三相交界处，气－液界在与固－液界面之间的夹角称为接触角，用 θ 表示，它实际是液体表面张力 γ_{g-l} 与液－固界面张力 γ_{l-s} 间的夹角。

(2) 接触角的大小是由在气、液、固三相交界处，三种界面张力的相对大小所决定的。

(3) 根据杨氏润湿方程 $\cos\theta=\dfrac{\gamma_{s-g}-\gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}}$

如果 $\gamma_{s-g}-\gamma_{l-s}=\gamma_{l-g}$，则 $\cos\theta=1,\theta=0°$，这是完全润湿的情况。如果 $\gamma_{s-g}-\gamma_{l-s}<\gamma_{l-g}$，则 $1>\cos\theta>0,\theta<90°$，固体能被液体所润湿，如果 $\gamma_{s-g}-\gamma_{l-s}>\gamma_{l-g}$，则 $\cos\theta<0,\theta>90°$，固体不为液体所润湿。

15. 表面活性剂的效率与能力有何不同?表面活性剂有哪些主要作用?

答:(1) 表面活性剂的效率是指使水的表面张力降低到一定值时所需要的表面活性剂浓度，表面活性剂的能力有时也称为有效值，是指该表面活性剂能够把水的表面张力可能降低的程度。

(2) 表面活性剂的主要作用有:润湿作用、起泡作用、增溶作用、乳化作用、洗涤作用。

16. 什么叫吸附作用?物理吸附与化学吸附有何异同点?两者的根本区别是什么

答:(1) 吸附作用是指固体表分子由于受力不平衡，有剩余力场，可以吸附气体或液体分子。

(2) 物理吸附的作用力是范德华力，吸附热类似于气体液化热，吸附无选择性且不稳定，吸附既可以是单分子层又可能是多分子层，吸附速度较快，低温下就可完成；而化学吸附的作用力接近于化学键力，吸附热接近于反应热，有选择性，吸附很稳定。是单分子层吸附，随着温度的升高吸附速度加快，但物理吸附与化学吸附无明确的界限。两类吸附的吸附热都可以用 Clausius-Clapeyron 公式来计算。

(3) 两者的根本区别在于:物理吸附的作用力是 Vander Waals 引力，而化学吸附是在固体表面与吸附物之间形成了化学键，是化学反应。

17. 为什么气体吸附在固体表面一般总是放热的?而确有一些气 - 固吸附是吸热的[如 $H_2(g)$ 在玻璃上的吸附]，如何解释这种现象?

答:(1) 一般化学吸附和物理吸附都是自发的，即 $\Delta G<0$，并且气体被吸附后运动的自由度减小了，因而熵也减小了，即 $\Delta S<0$，因为 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，可知 $\Delta H<0$，所以气体吸附在固体表面一般总是放热的。

(2)$H_2(g)$ 在玻璃上的吸附是物理吸附，吸附速度快，活化能低，因此是吸热的。

18. 试说明同一个气 - 固相催化反应，为何在不同的压力下表现出不同的反应级数?请在符合 Langmuir 吸附假设的前提下，从反应物和产物分子的吸附性质，解释下列实验事实:①$NH_3(g)$ 在金属钨表面的分解呈零级反应的特点；②$N_2O(g)$ 在金表面的分解是一级反应；③H 原子在金表面上的复合是二级反应；④$NH_3(g)$ 在金属钼上的分解速率由于 $N_2(g)$ 的吸附而显著降低，但尽管表面被 $N_2(g)$ 所饱和，但速率不为零。

答:(1) 因为在不同的压力下，反应历程不同，由于速控不同使速率的表达式不同，反应级数也不同。

(2) 多相催化反应中，吸附着的分子在进行反应时有不同的历程，分子为单分子反应、双分子反应等不同情况，题中所述实验事实分属于不同的分应历程。

例如，实验 ① 可归为单分子反应，$r=\dfrac{k_2a_Ap_A}{1+a_Ap_A}$，$NH_3(g)$ 在 W 上的分解呈零

级反应，反应物的吸附很强，$a_A p_A \gg 1$，所以 $r = -\frac{dp_A}{dt} = k_2$，表面完全为吸附分子所覆盖，总的反应速率与反应分子在所相中的压力无关，而只依赖于被吸附着的分子的反应速率，反应过程中，反应物的分压随时间而线性地下降。

实验 ②N_2O 被微弱地吸附在金表面，处于 Langmuir 吸附等温线的线性范围，因而 $\theta_{N_2O} = a_{N_2O} p_{N_2O}$，$r = k_{N_2O}\theta_{N_2O} = (a_{N_2O}k_{N_2O})p_{N_2O} = kp_{N_2O}$，为一级反应。

实验 ③ 氢原子在金表面是弱吸附，$\theta_H = a_H p_H$，复合速率正比于表面上两个氢原子的碰撞，或一气态氢原子与表面上的氢原子的碰撞，而因 $r = k_N\theta_H^2 = (a_H^2 \cdot k_N)p_H^2 = kp_H^2$ 或 $r = k_H^2\theta_H p_H = (a_H k_H)p_H^2 = k' p_H^2$，为二级反应。

实验 ④ 产物 N_2 在钼表面是强吸附，严重影响 N_2 在钼上的分解速率，但 N_2 的吸附系数随表面覆盖度的增大而减小，因此当表面被 N_2 接近充满时，在尚可利用的表面部分，N_2 与 NH_3 竞争吸附，即 NH_3 的分解速率并不为零。

19. 为什么用吸附法测定固体比表面时，被吸附蒸气的比压要控制在 0.05～0.35 之间？BET 吸附公式与 Langmuir 吸附公式有何不同？试证明 BET 公式在压力很小时（即 $p \ll p_s$）可还原为 Langmuir 吸附等温式。

答：(1) 当比压小于 0.05 时，压力太小，建立不起多层物理吸附平衡，甚至连单分子层物理吸附也远未完全形成，表面的不均匀性就显得突出；比压大于 0.35 时，由于毛细凝聚变得显著起来，因而破坏了多层物理吸附平衡。

(2) Langmuir 吸附公式是一个理想的吸附公式，它代表了在均匀表面上，吸附分子彼此没有作用，而且吸附是单分子层情况下吸附达平衡时的规律性。BET 吸附公式的理论基础是认为表面已经吸附了一层分子之后，由于被吸附气体本身的范氏引力，还可以继续发生多分子层的吸附。

(3) BET 公式为

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_s}$$

当 $p \ll p_s$ 时，$p_s - p \approx p_s$

将上式两边同时乘 p_s，得

$$\frac{p}{V} = \frac{p_s}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot p$$

p_s 和 c 都为常数，设 $a = c/p_s$

当 $c \gg 1$ 时，$c - 1 \approx c$

所以

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$$

即为 Langmuir 吸附等温式。

20. 如何从吸附的角度来衡量催化剂的好坏？为什么金属镍既是好的加氢催化剂，又是好的脱氢催化剂？

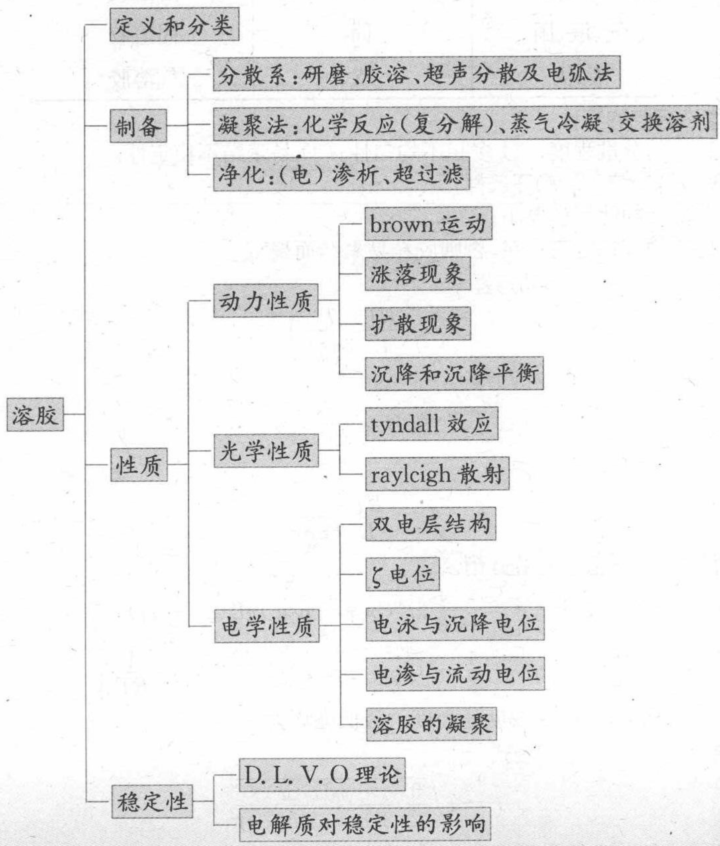
答：(1) 一个催化剂的活性与反应物在催化剂表面上的化学吸附强度有关，只有在化学吸附具有适当的强度时，其催化活性才最大。

(2) 催化剂对正向反应和逆向反应都有加速作用，因此，正反应催化剂在同样条件下也必然是逆反应催化剂。

第 14 章 胶体分散系统和大分子溶液

本章知识结构及内容小结

【本章知识结构】



【本章内容小结】

1. 胶体的分类

胶体是物质以一定分散程度存在的一种状态，当物质分散至粒子半径在 10^{-9} ~ 10^{-7} m 范围内时，就形成胶体系统。

(1) 根据胶体系统的性质至少可分为两大类：

① 憎液溶胶：由难溶物分散在分散介质中所形成，粒子都是由很大数目的分子构成，大小不等，系统具有很大的相界面，很高的表面 Gibbs 自由能，很不稳定，极易被破坏而聚沉，是热力学不稳定系统。

② 亲液溶胶：它是分子溶液，但其分子的大小已经到达胶体的范围，因此具有胶体的一些特性，是热力学中稳定可逆的系统。

(2) 根据分散相和分散介质的聚集状态进行分类

分散相	分散介质	溶胶名称
气、液、固	液	溶溶胶
气、液、固	固	固溶胶
液、固	气	气溶胶

2. 憎液溶胶的特性

(1) 特有的分散程度；(2) 多相不均匀性；(3) 易聚结不稳定性。

3. 形成憎液溶胶的必要条件：

(1) 分散相的溶解度要小；

(2) 还必须有稳定剂存在，否则胶粒易聚结而聚沉。

4. Einstein-Brown 运动方程

$$\bar{x}=\left(\frac{RT}{L}\frac{l}{3\pi\eta r}\right)^{1/2}$$

5. Einstein-Brown 位移方程

$$D=\frac{\bar{x}^2}{2t}$$

6. 球形粒子的扩散系数

$$D=\frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r}$$

7. 沉降平衡时粒子高度分布公式

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(x_2-x_1)$$

或
$$\frac{N_2}{N_1}=\exp\left[-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(x_2-x_1)\frac{1}{RT}\right]$$

粒子质量愈大，其平衡浓度随高度的降低亦愈大。

8. 粒子恒定沉降速度公式

$$r=\sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}{2(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}}$$

9. 超离心力场中的沉降平衡公式

$$2RT\ln\frac{c_2}{c_1}=-M\left(1-\frac{\rho_{介质}}{\rho_{粒子}}\right)\omega^2(x_2^2-x_1^2)$$

10. Tyndall 效应

1869 年 Tyndall 发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面可以看到一个发光的圆锥体，这就是 Tyndall 效应。

11. 光散射现象

当光束通过分散系统时，一部分自由地通过，一部分被吸收、反射或散射。可见光的波长约在 400 ~ 700 nm 之间。

(1) 当光束通过粗分散系统，由于粒子大于入射光的波长，主要发生反射，使系统呈现混浊。

(2) 当光束通过胶体溶液，由于胶粒直径小于可见光波长，主要发生散射，可以看见乳白色的光柱。

(3) 当光束通过分子溶液，由于溶液十分均匀，散射光因相互干涉而完全抵消，看不见散射光。

12. Rayleigh 公式

Rayleigh 研究了大量的光散射现象，对于粒子半径在 47 nm 以下的溶胶，导出了散射光总能量的计算公式，称为 Rayleigh 公式：

$$I=\frac{24\pi^2A^2\nu V^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+2n_2^2}\right)^2$$

式中：A— 入射光振幅，　ν— 单位体积中粒子数

λ— 入射光波长，　V— 每个粒子的体积

n_1— 分散相折射率，　n_2— 分散介质的折射率

13. Rayleigh 公式结论：

(1) 散射光总能量与入射光波长的四次方成反比。入射光波长愈短，散射愈显著。所以可见光中，蓝、紫色光散射作用强。

(2) 分散相与分散介质的折射率相差愈显著，则散射作用亦愈显著。

(3) 散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。

14. 固体表面上产生定位离子的原因

(1) 吸附：胶粒在形成过程中，胶核优先吸附某种离子，使胶粒带电。

(2) 电离：对于可能发生电离的大分子的溶胶而言，则胶粒带电主要是其本身发生电离引起的

(3) 同晶置换：黏土矿物中如高岭土，主要由铝氧四面体和硅氧四面体组成，而与周围 4 个氧的电荷不平衡，要由或等正离子来平衡电荷。

(4) 溶解量的不均衡：离子型固体物质如 AgI，在水中会有微量的溶解，所以水中会有少量的银离子和碘离子。

15. 电泳

带电胶粒或大分子在外加电场的作用下向带相反电荷的电极作定向移动的现象称为电泳。

影响电泳的因素有：带电粒子的大小、形状；粒子表面电荷的数目；介质中电解质的种类、离子强度，pH 值和黏度；电泳的温度和外加电压等。

16. 电泳速度

$$u=\frac{\zeta E}{k\pi\eta}$$

17. 电渗

在外加电场作用下，带电的介质通过多孔性物质或半径为 1 ～ 10 nm 的毛细管作定向移动，这种现象称为电渗。

18. 双电层的结构

当固体与液体接触时，可以是固体从溶液中选择性吸附某种离子，也可以是固体分子本身发生电离作用而使离子进入溶液，以致使固液两相分别带有不同符号的电荷，在界面上形成了双电层的结构。

19. ζ电势

带电的固体或胶粒在移动时，移动的切动面与液体本体之间的电位差称为ζ电势。

20. 凝胶

凝胶是固 - 液或固 - 气所形成的一种分散系统，其中分散相粒子相互连接成网状结构，分散介质填充于其间。

21. 凝胶的性质

(1) 膨胀作用；(2) 离浆现象；(3) 触变现象；(4) 吸附作用；(5) 凝胶中的扩散作用；(6) 化学反应

22. 三种溶液性质的比较

性质＼溶液类型	憎液溶胶	大分子溶液	小分子溶液
胶粒大小	1 ～ 100 nm	1 ～ 100 nm	$<$ 1 nm
分散相存在单元	多分子组成的胶粒	单分子	单分子
能否透过半透膜	不能	不能	能
是否热力学稳定系统	不是	是	是
丁铎尔效应	强	微弱	微弱
黏度	小，与介质相似	大	小
对外加电解质	敏感	不太敏感	不敏感
聚沉后再加分散介质	不可逆	可逆	可逆

23. 大分子稀溶液渗透压公式

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2 c$$

第14章

经典例题解析

例1 某溶液 100 mL，浓度为 0.1 mol · dm^{-3}，按下式全部解离

$$NaR \longrightarrow Na^+ + R^-$$

若将它一半透膜做的袋内与100 ml水达成平衡，试计算膜两边的pH值和膜电位。

【思路探索】 根据电中性条件和膜平衡的条件建立起相应的等式，求出膜内外H^+的浓度然后结合液接电位计算公式$E=\frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]_内}{[H^+]_外}$进行计算。

【解题过程】 Na^+自膜内迁移到膜外，要保持电中性，OH^-也迁移到膜外，设膜内外达到平衡时$[Na^+]_外=x$，根据电中性条件，可得膜内

$$[R^-]+[OH^-]_内=[Na^+]_内+[H^+]_内$$

即

$$0.1+[OH^-]_内=0.1-x+[H^+]_内 \quad ①$$

而在膜外有

$$[Na^+]_外+[H^-]_外=[OH^-]_外$$

即

$$x+[H^+]_外=[OH^-]_外 \quad ②$$

又由膜平衡条件可得

$$[Na^+]_内[OH^-]_内=[Na^+]_外[OH^-]_外$$

即

$$(0.1-x)[OH^-]_内=x[OH^-]_外 \quad ③$$

$$[H^+]_内[OH^-]_内=10^{-14} \quad ④$$

$$[H^+]_外[OH^-]_外=10^{-14} \quad ⑤$$

联立方程①②③④⑤，解得

$$[H^+]_内\approx 10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3},(pH)_内=5$$

$$[H^+]_外\approx 10^{-9}\ mol\cdot dm^{-5},(pH)_外=9$$

设温度为298 K，则膜电位为

$$E=\frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]_内}{[H^+]_外}=\left(\frac{8.314\times 298}{965\ 00}\times\ln\frac{10^{-5}}{10^{-9}}\right)V=0.237\ V$$

例2 将0.20 $mol\cdot dm^{-3}$的NaCl水溶液中间用半透膜等体积隔开，将摩尔质量为55.0 $kg\cdot mol^{-1}$的大分子化合物Na_6R置于膜的左边，其质量浓度为0.05 $kg\cdot m^{-3}$，试求达渗透平衡时两边Na^+和Cl^-的浓度各为多少？

【思路探索】 将溶液中各离子以摩尔浓度分别表示出来，然后由渗透平衡的条件建立相应的等式，进行求解。

【解题过程】将0.05 $kg\cdot dm^{-3}$的溶液以物质的量浓度表示为：

$$\frac{0.05\ kg\cdot dm^{-3}}{55.0\ kg\cdot mol^{-1}}=9.091\times 10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$$

设透过膜的Na^+的物质的量为x

达平衡时（浓度表示式中单位是$mol\cdot dm^{-3}$）

$[R^{6-}]=9.09\times 10^{-4}\ mol\cdot dm^3$ $[Na^+]=(0.20+6\times 9.091\times 10^{-4}-x)\ mol\cdot dm^{-3}$ $[Cl^-]_左=(0.20-x)\ mol\cdot dm^{-3}$	$[Na^+]_右[Cl^-]_右=(0.2+x)\ mol\cdot dm^{-3}$

根据渗透平衡的条件，则$[Na^+]_左[Cl^-]_左=[Na^+]_右[Cl^-]_右$，即

$(0.2+6\times 9.091\times 10^{-4}-x)(0.2-x)=(0.2+x)^2$，解之得

$$x=1.353\times 10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_左=0.204\ mol\cdot dm^{-3}$$

$$[Cl^-]_左=0.198\ 6\ mol\cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_右=[Cl^-]_右=0.201\ 4\ mol\cdot dm^{-3}$$

例3 已知 20 ℃ 时蒸馏水的黏度为 1.01×10^{-3} Pa·s，石英密度为 2.63×10^{3} kg·m^{-3}，试求 20 ℃ 时直径为 10 μm 的石英粒子在蒸馏水中下降 100 cm 时所需时间。已知蒸馏水的密度为 1×103 kg·m^{-3}。

【思路探索】 将沉降公式 $r=\sqrt{\frac{9}{2}-\frac{\eta\frac{dx}{dt}}{(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}}$ 进行变形，$\frac{dx}{dt}$ 的表达式，然后代入数据进行求解。

【解题过程】 由沉降公式

$$r=\sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta\frac{dx}{dt}}{(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}}$$

可得 $\frac{dx}{dt}=\frac{2r^2(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}{9\eta}$ 代入题给数据可得，

$$\frac{dx}{dt}=\frac{2\times(5\times10^{-6}\ \text{m})^2\times(2.63-1)\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}{9\times1.01\times10^{-3}\ \text{Pa}\cdot\text{s}}$$

$$=8.79\times10^{-5}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

故，沉降 100 cm 所需时间为

$$t=\frac{x}{dx/dt}=\frac{100\times10^{-2}\ \text{m}}{8.79\times10^{-5}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}=1.14\times10^{4}\ \text{s}$$

例4 由电泳实验测得 Sb_2S_3 溶胶在电压为 210 V，两极间距离为 38.5 cm 时，通电 36.03 min，引起溶胶界面向正极移动 3.2 cm，已知介质的介电常数为 8.89×10^{-9} F·m^{-1}，黏度 $\eta=0.001$ Pa·s，计算此溶胶的电动电势。

【思路探索】 根据电泳速率公式代入数据直接进行求解。

【解题过程】 由电泳速度公式

$$u=\frac{\zeta\varepsilon E}{k\pi\eta}=\frac{0.032}{36.03\ \text{min}\times60\ \text{s}\cdot\text{min}^{-1}}=1.48\times10^{-5}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

又

$$1\ \text{F}=1\ \text{C}\cdot\text{V}^{-1}$$

$$E=\frac{210\ \text{V}}{0.385\ \text{m}}=545.45\ \text{V}$$

所以 $\zeta=\frac{uk\pi\eta}{E\varepsilon}=\frac{1.48\times10^{-5}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\times6\times3.14\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}}{545.45\ \text{V}\times8.89\times10^{-9}\ \text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}}=0.057\ 5\ \text{V}$

例5 在稀的砷酸溶液中通入 H_2S 制备 As_2S_3 溶胶，稳定剂是 H_2S。

(1) 写出该胶团的结构，并指明胶粒的电泳方向；

(2) 电解质 NaCl、$MgSO_4$、$MgCl_2$，对该胶体的聚沉能力哪种最强？

【解题过程】 (1) 胶核$(As_2S_3)_m$ 优先吸附与其有共同组成的 HS^-，因此溶胶的结构式为

$$[(As_2S_3)_m\cdot nHS^-,(n-x)H^+]^{x-}\cdot xH^+$$

胶粒带负电，故电泳时向正极移动。

(2) 对溶胶起聚沉作用的是与胶粒所带电荷相反的离子，且离子价数越高，聚沉能力越强，因此 $MgSO_4$ 和 $MgCl_2$ 的聚沉能力差不多，NaCl 的聚沉能力较弱，但对于与胶粒同电性的离子，通常是价数越高，聚沉能力越弱，则在同号离子 SO_4^{2-} 和 Cl^- 中，聚沉

能力以低价的 Cl^- 为强。故对该胶体的聚沉能力最强的应该是 $MgCl_2$。

例 6 反应 $Ba(SCN)_2+K_2SO_4 \longrightarrow 2KSCN+BaSO_4$，在 $Ba(SCN)_2$ 稍过量的情况下生成 $BaSO_4$ 溶胶。

(1) 写出胶团结构。

(2) 简述此溶胶暂稳定的原因。

(3) 比较 $MgSO_4$、Na_2SO_4、$CaCl_2$ 电解质对该溶胶的聚沉能力。

(4) 举出除加电解质外使溶胶聚沉的另外两种方法。

(5)25 ℃时用电泳法测得该溶胶的电动电热(即 ζ 电热)为 0.040 5 V，两极间距为 0.385 m，为了使在通电 4 min 后能使溶胶界面向负极移动 0.036 m，求两极间应加多大电压？

已知分散介质的介电常数及粘度分别为 $9.02\times10^{-9}\ C\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}$，0.001 03 Pa·s.

【解题过程】 (1) 胶团结构如下：

$$\underbrace{[\underbrace{\underbrace{(BaSO_4)_m\cdot nBa^{2+}}_{\text{胶核}}\cdot 2(n-x)SCN^-}_{\text{胶粒}}]^{2x+}\cdot 2xSCN^-}_{\text{胶团}}$$

(2)(a) 由于胶粒带正电，同种电荷相互排斥。

(b) 胶粒带电，会溶剂化，形成保护外壳，不易碰撞聚沉。

(c) 分散相颗粒越小，布朗运动强烈，溶胶动力稳定性强。

(3) 胶粒带正电，可用 DLVO 理论说明反离子对聚沉起主要作用，其价态越高，作用越强。对于与胶粒同号的离子会减弱反离子的聚沉作用，一般价高的比值低的减弱大。所以溶胶聚沉能力的大小顺序为：$Na_2SO_4 > MgSO_4 > CaCl_2$

(4) 加入带负电的溶胶或少量高分子化合物，都会引起聚沉。

(5)$$E=\frac{\eta u}{\varepsilon\zeta}=\frac{0.001\ 03\ Pa\cdot s\times0.36\ m/(40\times60s)}{9.02\times10^{-9}\ C\cdot V^{-1}\times0.385\ m}=42.29\ V\cdot m^{-1}。$$

$$V=E\times L=42.29\ V\cdot m^{-1}\times0.385=16.28\ V$$

例 7 290 K 时在超显微镜下测得藤黄水溶胶中的胶粒每 10 s 沿 x 轴的平均位移为 5×10^{-6} m，溶胶的粘度为 1.1×10^{-3} Pa·s，求胶粒的半径。

【思路探索】 将题给数据代入 Einstein-Brown 运动式直接求解。

【解题过程】 根据 Einstein-Brown 运动公式

$$\bar{x}=\sqrt{\frac{RT}{L}\frac{t}{3\pi\eta r}}$$

则 $$r=\frac{RT}{L}\cdot\frac{t}{3\pi\eta\bar{x}^{-2}}$$

$$=\frac{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times290\ K}{6.022\times10^{23}\ mol^{-1}}\times\frac{10\ s}{3\times3.14\times1.1\times10^{-3}\ Pa\cdot s\times(5\times10^{-6}\ m)^2}$$

$$=1.55\times10^{-7}\ m$$

例 8 在 290 K 时，通过藤黄混悬液的 Brown 运动实验，测得半径 $r=2.12\times10^{-7}$ m 的藤黄粒子经 30 s 时间在 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}=7.3\times10^{-6}$ m。已知该混悬液的黏度为 $1.10\times10^{-3}\ kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$，计算 Avogadro 常数 L。

【思路探索】 将 Einstein-Brown 位移方程结合 Einstin 公式进行求解。

【解题过程】 根据 Einstein-Brown 位移方程

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t} = \frac{(7.3 \times 10^{-6}\ \text{m})^2}{2 \times 30\ \text{s}} = 8.88 \times 10^{-13}\,\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

由 Einstein 方程可得

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

所以

$$\begin{aligned} L &= \frac{RT}{6\pi D\eta r} \\ &= \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 290\ \text{K}}{6 \times 3.14 \times 8.88 \times 10^{-13}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 1.10 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 2.12 \times 10^{-7}\ \text{m}} \\ &= 6.18 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

历年考研真题评析

例 1 **(中国石油大学,2001 年)**25 ℃ 时,AgI$K_{sp} = 9.3 \times 10^{-17}$,今有 0.01 mol/L $AgNO_3$ 溶液 10 mL,试问:

(A) 若要制备 AgI 正溶胶,则体系中加入 0.01 mol/L KI 溶液体积应控制在多少范围?

(B) 试写出该 AgI 正溶胶的胶团结构式。

【解题过程】 (A) 加入 KI 溶液中 KI 的量应小于 $AgNO_3$ 的量,故加入 KI 溶液的体积 V 应小于 10 mL;加入 KI 溶液应使 AgI 聚集成胶粒,但因 AgI 的 K_{sp} 很小,所以只要加极少 KI 溶液就可使 AgI 聚集成胶粒。故范围为 $0 < V < 10$ mL

(B)
$$\underbrace{\underbrace{[\underbrace{(\text{AgI})m \cdot n\text{Ag}^+}_{\text{胶核}} \cdot (n-x)\text{NO}_3^-]^{x+}}_{\text{胶粒}} \cdot x\text{NO}_3^-}_{\text{胶团}}$$

例 2 **(华南理工,2000 年)** 将 0.010 dm^3, 0.02 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液,缓慢地加入到 0.1 dm^3, 0.005 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液中,可得到 AgCl 溶胶。

A. 写出胶团结构的表示式;

B. 指出胶体粒子电泳的方向;

C. 若加入 $NaNO_3$、$Ca(NO_3)_2$、$Fe(NO_3)_3$ 使溶胶聚沉,何者的聚沉能力最强。

【解题过程】 A. $AgNO_3 + KCl \longrightarrow$ AgCl(胶体) + KNO_3

$n(AgNO_3) = 0.010\ dm^3 \times 0.02\ mol \cdot dm^{-3} = 0.0002\ mol$

$n(KCl) = 0.10\ dm^3 \times 0.005\ mol \cdot dm^{-3} = 0.0005\ mol$

$n(AgNO_3) < n(KCl)$,KCl 过量,为稳定剂,所以胶团结构为

$$\underbrace{\underbrace{\underbrace{[(AgCl)_m}_{\text{胶核}} nCl^- \cdot (n-x)K^+]^{x-}}_{\text{胶粒}} \cdot xK^+}_{\text{胶团}}$$

B. 由于胶粒带负电，电泳时向正极方向移动。

C. 由于胶粒带负电，聚沉时反离子起作用，即正离子价数越高，聚沉能力越大，所以 $NaNO_3 < Ca(NO_3)_2 < Fe(NO_3)_3$

例 3 **（南京大学，2006 年）**某溶胶中粒子平均直径为 42 A，设其粘度和纯水相同。已知 25 ℃（纯水粘度 $\eta = 0.001\ kg \cdot m^{-1} \cdot s$，试计算：

(1)25 ℃ 时在一秒钟内由于布朗运动，粒子沿 x 轴方向的平均位移；

(2) 胶体的扩散系数。

【思路探索】 应用爱因斯坦 - 布朗公式求解。

【解题过程】 (1) 由于爱因斯坦 - 布朗平均位移公式可知：

$\bar{x} = \{RTt/(3L\pi r\eta)\}^{1/2}$

$= \{8.314 \times 298.15 \times 1/(3 \times 6.022 \times 10^{23} \times 3.1416 \times 21 \times 10^{-10} \times 0.001\}^{1/2}\ m$

$= 1.44 \times 10^{-5}\ m$

(2) 扩散系数

$\bar{D} = \bar{x}^2/(2t) = \{(1.44 \times 10^{-5})^2/(2 \times 1)\}\ m^2 \cdot s^{-1} = 1.04 \times 10^{-10}\ m^2 \cdot s^{-1}$

例 4 **（华南理工，2004 年）**25 ℃ 在两极距离为 35 cm 电泳池中，装入 AgBr 溶胶，然后在两极间施加 188 V 的电压，通电 40 min15s，测得 AgBr 溶胶粒子移动了 3.8 cm。已知 25 ℃ 时分散介质的相对介电常数 $\varepsilon_r = 80$，粘度 $\eta = 1.038 \times 10^{-3}\ Pa \cdot s$，真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\ F \cdot m^{-1}$

(1) 该溶胶的 ζ 电势为多少？

(2) 采用什么途径能使该溶胶的 ζ 电势变为零？

(3) 当 $\zeta = 0$ 时，溶胶能否稳定存在？为什么？

【解题过程】 (1)$\zeta = (\eta u)/(\varepsilon_r \varepsilon_0 E)$

$= \{1.038 \times 10^{-3} \times (0.038/80)/[8.854 \times 10^{-12} \times 2415 \times (188/0.35)]\}\ V$

$= 0.0426\ V$

(2) 通过调节溶胶中的电解质浓度可以实现。

(3) 溶胶不带电，无法稳定存在。

本章教材习题全解

1. 在碱性溶液中 HCHO 还原 $HAuCl_4$ 以制备金溶胶，反应可表示为：

$HAuCl_4 + 5NaOH \longrightarrow NaAuO_2 + 4NaCl + 3H_2O$

$2NaAuO_2 + 2HCHO + NaOH \longrightarrow 2Au + 3HCOONa + 2H_2O$

此处 $NaAuO_2$ 是稳定剂，试写出胶团结构式，并标出胶核、胶粒和胶团。

【解题过程】 因为 $NaAuO_2$ 是稳定剂，且 $(Au)_m$ 优先吸附与其有相同的结构

AuO_2^-，因此胶团结构为

$$\underbrace{\underbrace{[\underbrace{(Au)_m}\cdot nAuO_2^- \cdot (n-x)Na^+}_{\text{胶核}}]^{x-}}_{\text{胶粒}} \cdot xNa^+$$

胶束

2. 某溶液中粒子的平均直径为4.2 nm，设其黏度和纯水相同，$\eta=0.001$ Pa·s。试计算：

(1)298 K时，胶体的扩散系数 D；

(2) 在1 s的时间里，由于Brown运动，粒子沿 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}$。

【思路探索】 将题给数据代入爱因斯坦公式 $D=\frac{RT}{L}\times\frac{1}{6\pi\eta r}$ 以及爱因斯坦—布朗位移方程 $D=\frac{\bar{x}^2}{2t}$ 直接求解。

【解题过程】 (1) 由爱因斯坦公式

$$D=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}$$

$$=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times6\times3.14\times1\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times2.1\times10^{-9}\ \text{m}}$$

$$=1.04\times10^{-10}\ \text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

(2) 由爱因斯坦-布朗位移方程得

$$D=\frac{\bar{x}^2}{2t}$$

则 $\bar{x}=\sqrt{2tD}=\sqrt{2\times1\ \text{s}\times1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}=1.44\times10^{-5}\ \text{m}$

3. 已知某溶胶的黏度 $\eta=0.001$ Pa·s，其粒子的密度近似为 $\rho=1\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，在1 s 时间内粒子在 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}=1.4\times10^{-5}$ m。试计算：

(1) 298 K时，胶体的扩散系数 D。

(2) 胶粒的平均直径 d。

(3) 胶团的摩尔质量 M。

【解题过程】 (1) 由爱因斯坦-布朗位移方程得

$$D=\frac{\bar{x}^2}{2t}=\frac{(1.4\times10^{-5}\ \text{m})^2}{2\times1\ \text{s}}=9.8\times10^{-11}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

(2) 根据爱因斯坦公式

$$D=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}$$

则 $r=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta D}$

$$=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times298\ \text{K}}{6.023\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\times\frac{1}{6\pi\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times9.8\times10^{-11}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$=2.23\times10^{-9}\ \text{m}$$

$$d=2r=2\times2.23\times10^{-9}\ \text{m}=4.46\times10^{-9}\ \text{m}$$

(3) $M=\frac{4}{3}\pi r^3\rho L$

$$=\frac{4}{3}\times3.14\times\left(\frac{4.45\times10^{-9}\ \text{m}}{2}\right)^3\times1\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$
$$=27.8\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. 设某溶胶中的胶粒是大小均一的球形粒子，已知在 298 K 时胶体的扩散系数 $D=1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$，其黏度 $\eta=0.001$ Pa·s。试计算：

(1) 该胶粒的半径 r_0。

(2) 由于 Brown 运动，粒子沿 x 轴方向的平均位移 $\overline{x}=1.44\times10^{-5}$ m时所需要的时间。

(3)318 K 的胶体的扩散系数 D'，假定该胶粒的黏度不受温度的影响。

【解题过程】 (1) 由爱因斯坦公式

$$D=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}$$

则 $r=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta D}$

$$=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times289\ \text{K}}{6.023\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\times\frac{1}{6\pi\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}$$
$$=2.1\times10^{-9}\ \text{m}$$

(2) 由爱因斯坦 - 布朗位移方程

$$D=\frac{\overline{x}^2}{2t}$$

故
$$D=\frac{\overline{x}^2}{2t}=\frac{(1.44\times10^{-5}\ \text{m})}{2\times1.04\times10^{-10}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}=1\ \text{s}$$

(3) 当 $T=318$ K 时

$$D'=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}$$
$$=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times318\ \text{K}}{6.023\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\times\frac{1}{6\pi\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times2.1\times10^{-9}\ \text{m}}$$
$$=1.11\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

5. 在 298 K 时，某粒子半径 $r=30$ nm 的金溶胶，在地心场中达沉降平衡后，在高度相距 1.0×10^{-4} nm 的某指定区间内两边粒子分别为 277 和 166。已知金的密度为 $\rho_{\text{Au}}=1.93\times10^4\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，分散介质的密度为 $\rho_{\text{介}}=1.0\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，试计算 Avogadro 常数 L 的值。

【思路探索】 根据高度分布公式 $RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})gL(x_2-x_1)$ 进行变形，得出关于阿伏加德罗常数 L 的关系式，然后代入数据求解。

【解题过程】 根据粒子的高度分布公式

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})gL(x_2-x_1)$$

$$L=\frac{RT\ln\frac{N_2}{N_1}}{-\frac{4}{3}\pi r_3(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})g(x_2-x_1)}$$

$$=\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 298\ \mathrm{K}\times \ln\frac{166}{277}}{-\frac{4}{3}\pi\times(30\times10^{-9}\ \mathrm{m})^3\times(1.93\times10^4-1.0\times10^3)\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times 9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times 1.0\times10^{-4}\ \mathrm{m}}$$

$$=6.254\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

6. 某金溶胶在 298 K 时达沉降平衡，在某一高度时粒子的密度为 $8.89\times10^8\ \mathrm{m^{-3}}$，再上升 0.001 m 粒子的密度为 $1.08\times10^8\ \mathrm{m^{-3}}$。设粒子为球形，已知金的密度为 $\rho_{\mathrm{Au}}=1.93\times10^4\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，分散介质水的密度为 $\rho_{水}=1\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。试求：

(1) 胶粒的平均半径 r 及平均摩尔质量 $\overline{M}$。

(2) 使粒子的密度下降一半，需上升的高度。

【解题过程】 (1) 根据粒子的高度分布公式

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(x_2-x_1)$$

则有

$$r^3=\frac{RT\ln\frac{N_2}{N_1}}{-\frac{4}{3}\pi(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(x_2-x_1)}$$

$$=\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 298\ \mathrm{K}\times\ln\frac{1.08\times10^8\ \mathrm{m^{-3}}}{8.89\times10^8\ \mathrm{m^{-3}}}}{-\frac{4}{3}\pi\times(1.93\times10^4-1.0\times10^3)\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times 9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times 6.023\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}\times 0.001\ \mathrm{m}}$$

$$=1.154\times10^{-23}\ \mathrm{m^3}$$

故 $$r=2.26\times10^{-8}\ \mathrm{m}$$

又 $M=\frac{4}{3}\pi r^3\rho_{粒子}L$

$$=\frac{4}{3}\pi\times(2.26\times10^{-8}\ \mathrm{m})^3\times 1.93\times10^4\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times 6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

$$=5.62\times10^5\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

(2) 设需要上升的高度为 x

$$RT\ln\frac{\frac{1}{2}\times 8.89}{8.89}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gLx$$

而根据题意，可得

$$RT\ln\frac{1.08}{8.89}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL\cdot 0.001\ \mathrm{m}$$

两式相比，可求得 $x=3.29\times10^{-4}\ \mathrm{m}$

第14章

7. 在 298 K 时，血红朊的超离心沉降平衡实验中，离转轴距离 $x_1=5.5\ \mathrm{cm}$ 处的浓度为 c_1，$x_2=6.5\ \mathrm{cm}$ 处的浓度为 c_2，且 $c_2/c_1=9.40$，转速 $\omega=120\ \mathrm{r\cdot s^{-1}}$。已知血红朊的密度 $\rho_{血红朊}=1.335\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，分散介质的密度为 $\rho_{介}=0.998\ 2\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。试计算血红朊的平均摩尔质量 M。

【解题过程】 由在超离心力场中的沉降平衡公式，可得血红朊的平均摩尔质量

$$M=\frac{2RT\ln\frac{c_2}{c_1}}{\left(1-\frac{\rho_{介质}}{\rho_{粒子}}\right)\omega^2(x_2^2-x_1^2)}$$

$$=\frac{2\times8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times\ln9.40}{\left(1-\frac{0.998\ 2\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}}{1.335\times10^3\ \mathrm{kg\cdot M^{-3}}}\right)\times(2\pi\times120\ \mathrm{s^{-1}})^2\times[(6.5\times10^{-2}\ \mathrm{m})^2-(5.5\times10^{-2}\ \mathrm{m})^2]}$$

$$=64.5\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

8. 在内径为 0.02 m 的管中盛油，使直径 $d=1.588$ mm 的钢球从其中落下，下降 0.15 m需时 16.7 s。已知油和钢球的密度分别为$\rho_{油}=960\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ 和$\rho_{球}=7\ 650\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。试计算在实验温度时油的黏度。

【解题过程】 钢球在油中达平衡时，沉降时钢球的重力与所受的阻力相等，有

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

则 $$\eta=\frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}{6\pi r-\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}$$

$$=\frac{\frac{4}{3}\times\left(\frac{1.588}{2}\times10^{-3}\ \mathrm{m}\right)^2\times(7\ 650-960)\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}}{6\times\frac{0.15\ \mathrm{m}}{16.7\ \mathrm{s}}}$$

$$=1.023\ \mathrm{Pa\cdot s}$$

9. 试计算 293 K时，在地心力场中使粒子半径分别为 $r_1=10\ \mu\mathrm{m}$，$r_2=100$ nm，$r_3=1.5$ nm 的金溶胶粒子下降 0.01 m，分别所需的时间。已知分散介质的密度为 $1\ 000\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，金的密度为 $1.93\times10^4\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，溶液的黏度近似等于水的黏度，为0.001 Pa·s。

【解题过程】 粒子在地心力场中达沉降平衡时，其所受的重力与所受的阻力相等，即

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

故 $$t=\frac{6\eta x}{\frac{4}{3}r^2(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}$$

(1) 当 $r_1=10\ \mu\mathrm{m}=1\times10^{-5}$ m时

$$t=\frac{6\times0.001\ \mathrm{Pa\cdot s}\times0.01\ \mathrm{m}}{\frac{4}{3}\times(1\times10^{-5}\ \mathrm{m})^2\times(1.93\times10^4-1\ 000)\mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}}$$

$$=2.51\ \mathrm{s}$$

(2) 当 $r_2=10\ \mathrm{nm}=1\times10^{-7}$ m时

$$t=\frac{6\times0.001\ \mathrm{Pa\cdot s}\times0.01\ \mathrm{m}}{\frac{4}{3}\times(1\times10^{-7}\ \mathrm{m})^2\times(1.93\times10^4-1\ 000)\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}}$$

$$=2.51\times10^4\ \mathrm{s}$$

(3) 当 $r_3 = 1.5\ \text{nm} = 1.5\times10^{-9}\ \text{m}$ 时

$$t = \frac{6\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times0.01\ \text{m}}{\frac{4}{3}\times(1.5\times10^{-9}\ \text{m})^2\times(1.93\times10^4-1\ 000)\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}$$
$$=1.12\times10^8\ \text{s}$$

10. 密度为 $\rho_{粒子}=2.152\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的球形 $CaCl_2$(s) 粒子，在密度为 $\rho_{介质}=1.595\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，黏度为 $\eta=9.75\times10^{-4}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的 CCl_4(1) 中沉降，在 100 s 的时间内下降了 0.049 8 m，计算此球形 $CaCl_2$(s) 粒子的半径。

【解题过程】 $CaCl_2$(s) 粒子在 CCl_4(l) 中达沉降平衡时，其所受的重力与所受的阻力相等，

即
$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g = 6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

则
$$r^2=\frac{6\eta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}{\frac{4}{3}r^2(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}$$
$$=\frac{6\times9.75\times10^{-4}\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times\frac{0.049\ 8\ \text{m}}{100\ \text{s}}}{\frac{4}{3}\times(2.152\times10^3-1.595\times10^3)\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}}$$
$$=4.00\times10^{-10}\ \text{m}^2$$

所以
$$r=2.0\times10^{-5}\ \text{m}$$

11. 把 1.0 m^3 中含 1.5 kg $Fe(OH)_3$ 的溶胶先稀释 10 000 倍，再放在超显微镜下观察，在直径和深度各为 0.04 mm 的视野内数得粒子的数目平均为 4.1 个。设粒子为球形，其密度为 $5.2\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，试求粒子的直径。

【思路探索】 首先根据题给数据求出 1 m^3 溶胶中粒子的数目，然后根据公式 $cV=\frac{4}{3}\pi r^3\rho N$ 进行变形代入题给数据进行对半径 r 的求解，从而得到粒子的直径。

【解题过程】 由公式

$$r^3=\frac{3}{4}\cdot\frac{cV'}{N\pi\rho}$$
$$=\frac{3}{4}\times\frac{1.5\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times10^{-4}\times\pi\left(\frac{0.04}{2}\times10^{-3}\ \text{m}\right)^2\times(0.04\times10^{-3}\ \text{m})}{4.1\ \pi\times5.2\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}$$
$$=8.443\times10^{-23}\ \text{m}^3$$

则
$$r=4.387\times10^{-8}\ \text{m}$$
$$d=8.774\times10^{-8}\ \text{m}$$

12. 在实验室中，用相同的方法制备两份浓度不同的硫溶胶，测得两份硫溶胶的散射光强度之比为 $I_1/I_2=10$。已知第一份溶胶的浓度 $c_1=0.10\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，设入射光的频率和强度等实验条件都相同，试求第二份溶胶的浓度 c_2。

【解题过程】 根据题意，两份溶胶的大小相同而浓度不同，则有

$$\frac{I_1}{I_2}=\frac{c_1}{c_2}$$

$$c_2 = c_1 \frac{I_2}{I_1} = 0.10\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times \frac{1}{10} = 0.01\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

13. 在水中，当所用的电场强度 $E = 100\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ 时，直径为 $d = 1.0\ \mu\text{m}$ 的石英粒子的运动速度为 $u = 30\ \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$。试计算在石英 - 水界面上 ζ 电势的数值。设溶液的黏度 $\eta = 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}$，介电常数 $\varepsilon = 8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。

【思路探索】 将题给数据代入电泳速率公式 $u = \dfrac{\zeta\varepsilon E}{K\pi\eta}$ 直接求解。

【解题过程】 由于电动电势 $\zeta = \dfrac{K\pi\eta u}{\varepsilon E}$，此处为石英粒子，$K$ 取 6，即

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon E} = \frac{6\pi \times 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s} \times 30\ \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 100\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}} = 0.636\ V.$$

14. 已知水与玻璃界面的 ζ 电势为 $-0.050\ \text{V}$，试计算在 298 K 时，当在直径为 1.0 mm 长为 1 m 的毛细管两端加 40 V 的电压时，介质水通过该毛细管的电渗速度。设水的黏度为 $\eta = 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}$，介电常数 $\varepsilon = 8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。

【解题过程】 根据电泳速率公式

$$u = \frac{\zeta\varepsilon E}{K\pi\eta}$$

又此处为棒，K 取 4，即

$$u = \frac{\zeta\varepsilon E}{4\pi\eta} = \frac{0.050\ \text{V} \times 8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 40\ \text{V}}{4\pi \times 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}} = 1.415 \times 10^{-6}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

15. 在三个烧瓶中同样盛 $0.02\ \text{dm}^3$ 的 $Fe(OH)_3$ 溶胶，分别加入 $NaCl$，Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 溶液使其聚沉，实验测得至少需加电解质的数量分别为：① 浓度为 $1.0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $NaCl$ $0.021\ \text{dm}^2$；② 浓度为 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 $0.125\ \text{dm}^3$；③ 浓度为 $0.003\,3\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 $0.007\,4\ \text{dm}^3$。试计算各电解质的聚沉值和它们的聚沉能力之比，并判断胶粒所带的电荷。

【解题过程】 根据聚沉值的定义

$$c(\text{NaCl}) = \frac{1.0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.021\ \text{dm}^3}{(0.02 + 0.021)\text{dm}^3} = 0.512\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0.005\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.125\ \text{dm}^3}{(0.02 + 0.125)\text{dm}^3} = 4.31 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{0.003\,3\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.007\,4\ \text{dm}^3}{(0.02 + 0.007\,4)\text{dm}^3} = 8.91 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故 $NaCl$、Na_2SO_4、Na_3PO_4 聚沉能力之比为

$$\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{8.91 \times 10^{-4}} = 1 : 119 : 575$$

阴离子价态不同，聚沉值差别很大，由此可见，起聚沉作用的主要是阴离子，胶粒带正电荷。

16. 已知在二氧化硅溶胶的形成过程中，存在下列反应：

$$SiO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 \longrightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$$

(1) 试写出胶团的结构式，并注明胶核、胶粒和胶团。

(2) 指明二氧化硅胶粒电泳的方向。

(3) 当溶胶中分别加入 $NaCl$，$MgCl_2$，K_3PO_4 时，哪种物质的聚沉值最小？

【解题过程】 (1) 胶核$(SiO_2)_m$优先吸附SiO_3^{2-}，因此胶团结构式为

$$[\underbrace{\underbrace{\underbrace{(SiO_2)_m}_{\text{胶核}} nSiO_3^{2-}, 2(n-x)H^+]^{2x-}}_{\text{胶粒}} 2xH^+}_{\text{胶团}}$$

(2) 因为二氧化硅胶粒带负电，故电泳时向正极移动。

(3) 这里起聚沉作用的为阳离子，且阳离子价数越高，聚沉值越小，因此$MgCl_2$的聚沉值最小。

17. 设有一聚合物样品，其中摩尔质量为10.0 kg·mol^{-1}的分子有10 mol，摩尔质量为100 kg·mol^{-1}的分子有5 mol，试分别计算各种平均摩尔质量$\overline{M}_n$，$\overline{M}_m$，$\overline{M}_z$和$\overline{M}_v$的值(设$\alpha = 0.6$)。

【思路探索】 根据各种平均摩尔质量的计算公式代入数据直接计算。

【解题过程】

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M^i}{\sum_i N_i}$$

$$= \frac{10\text{ mol} \times 10.0\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\text{ mol} \times 10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{10\text{ mol} + 5\text{ mol}}$$

$$= 40\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{M}_m = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M^i}$$

$$= \frac{10\text{ mol} \times (10.0\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2 + 5\text{ mol} \times (10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2}{10\text{ mol} \times 10.0\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\text{ mol} \times 10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 85\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

$$= \frac{10\text{ mol} \times (10.0\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^3 + 5\text{ mol} \times (10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^3}{10\text{ mol} \times (10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2 + 5\text{ mol} \times (10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 98.2\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M^{(\alpha+1)}}{\sum_i N_i M_i}\right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{10\text{ mol} \times (10.0\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1.6} + 5\text{ mol} \times (10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1.6}}{10\text{ mol} \times 10.0\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\text{ mol} \times 10\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}\right]^{1/0.6}$$

$$= 80\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. 把1.0 g的聚苯乙烯(已知其$\overline{M}_n = 20\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)溶在0.1 dm^{3}苯中，试计算所成溶液在293 K时的渗透压。

【思路探索】 根据题给数据求出溶液的摩尔浓度，然后代入到渗透压的计算公式$\Pi = cRT$进行计算。

【解题过程】 $c=\dfrac{m/M}{V}=\dfrac{1.0\times10^{-3}\ \text{kg}}{200\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\dfrac{1}{0.1\ \text{dm}^3}=0.05\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

$\Pi=cRT=0.05\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times293\ \text{K}=121.8\ \text{Pa}$

19. 已知某蛋白质的数均摩尔质量约为 40 kg·mol^{-1}，试分别求在 298 K 时，含量为 0.01 kg·dm^{-3} 的蛋白质水溶液的冰点降低、蒸气压降低和渗透压的值。已知 298 K 时，水的饱和蒸气压 $p_s=3.168$ kPa，凝固点降低常数 $k_f=1.86$ K·kg·mol^{-1}，水的密度（近似等于溶液的密度 1.0×10^3 kg·m^{-3}）。

【思路探索】 根据冰点降低公式 $\Delta T_f\cdot m$ 以及溶液的依数性 $\Delta p=p_A^0\cdot x_B$ 和渗透压的计算公式 $\Pi=cRT$ 代入数据进行计算。

【解题过程】 设溶液的密度等于纯水的密度，则

$$m=\frac{0.01\ \text{kg}}{40\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{1}{1\ \text{dm}^3\times1.0\ \text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}}=2.5\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

冰点降低 $\Delta T_f=K_f\cdot m$

$$=1.86\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times2.5\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$=4.65\times10^{-4}\ \text{K}$$

根据依数性

$$\Delta p=p_A^0\cdot x_B=3.168\ \text{kPa}\times\frac{\dfrac{0.01\ \text{kg}}{40\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}{\dfrac{0.01\ \text{kg}}{40\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}+\dfrac{0.99\ \text{kg}}{18\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

$$=0.0144\ \text{Pa}$$

因此渗透压为

$$\Pi=cRT=\frac{0.01\ \text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}}{40\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times298\ \text{K}=619.4\ \text{Pa}$$

20. 假定聚丁二烯分子为线形，其横截面积为 0.2 nm^2，摩尔质量为 $M=100$ kg·mol^{-1}，密度为 $\rho=920$ kg·m^{-3}。在聚合物分子充分伸展时，试计算聚丁二烯分子的平均长度。

【思路探索】 本题考察的是大分子稀溶液渗透后公式 $\dfrac{\Pi}{c}=\dfrac{RT}{M_n}+A_2c$，首先由渗透压公式 $\Pi=\Delta h\rho g$ 求出 Π，再依据 $\dfrac{\Pi}{c}$ 与 c 等一系列数据，以 $\dfrac{\Pi}{c}$ 对 c 作图，得一直线，从直线的截距便可求得 $\overline{M}_n$。

【解题过程】 设聚丁二烯分子的平均长度为 1，截面积为 A，则有

$$V=AlL=\frac{M}{\rho}$$

$$l=\frac{M}{AL\rho}=\frac{100\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.2\ \text{nm}^2\times6.023\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times920\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}=9.02\times10^{-7}\ \text{m}$$

21. 在 293 K 时，有某聚合物溶解在 CCl_4(l) 中，得到聚合物不同浓度 c 时的渗透压［以 CCl_4(l) 液柱上升的高度表示］数据如下表：

$c/(\mathrm{g\cdot dm^{-3}})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\Delta h/\mathrm{cm}$	0.40	1.00	1.80	2.80

已知293 K时，溶液的密度为$\rho=1\ 594\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，计算聚合物的数均摩尔质量$\overline{M}_n$。

【解题过程】 由大分子稀溶液渗透压公式

$$\frac{\Pi}{c}=\frac{RT}{M_n}+A_2c$$

又$\Pi=\Delta h\rho g$，以$\frac{\Pi}{c}\sim C$作图，得一直线，作图数据如下(图略)

浓度 $c/(\mathrm{kg\cdot m^{-3}})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\frac{\pi}{c}=\frac{\Delta h\rho g}{c}/(\mathrm{m^2\cdot s^{-2}})$	31.2	39.0	45.5	54.7

直线截距为
$$\frac{RT}{M_n}=23.0\ \mathrm{m^2\cdot s^{-2}}$$

$$\overline{M}_n=\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 293\ \mathrm{K}}{230\ \mathrm{m^2\cdot s^{-2}}}=106\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

22. 在298 K时，测量得某聚合物溶液在不同浓度时的相对黏度如下：

$c/[\mathrm{g\cdot(100\ dm^{-3})}]$	0.152	0.271	0.541
η_r	1.226	1.425	1.983

【思路探索】 由η_r可知$\eta_{sp}=\eta_r-1$，利用关系式$\eta_{sp}=[\eta]+k'[\eta]^2c$，$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-\beta[\eta]^2c$分别计算出$\frac{\eta_{sp}}{c}$和$\frac{\ln\eta_r}{c}$，然后分别对$c$作图，得到两条直线，进行线性拟合，得到的截距便是$[\eta]$，最终结果取二者的均值。

【解题过程】 对于大分子稀溶液，有

$$\eta_{sp}=[\eta]+k'[\eta]^2c$$
$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-\beta[\eta]^2c$$

又$\eta_{sp}=\eta_r-1$，根据表中数据计算可得下表

$c(\mathrm{g\cdot(100\ dm^{-3})})$	0.152	0.271	0.541
$\frac{\eta_{sp}}{c}(\mathrm{100\ dm^{-3}\cdot g^{-1}})$	1.478	1.568	1.817
$\frac{\ln\eta_r}{c}(\mathrm{100\ dm^{-3}\cdot g^{-1}})$	1.341	1.307	1.265

以$\frac{\eta_{sp}}{c}\sim C$及$\frac{\ln\eta_r}{c}\sim C$作图(图略)，进行线性拟合，分别得到两条直线，所得截距分别为1.34和1.37($\mathrm{100\ dm^{-3}\cdot g^{-1}}$)，故

$$[\eta]=0.136\ \mathrm{dm^3\cdot g^{-1}}$$

23. 在 298 K 时，具有不同相对分子质量 M_r 的同一聚合物，溶解在相同有机溶剂中所得的特性黏度如下表示：

M_r	3.4×10^4	6.1×10^4	1.3×10^5
$[\eta]/(\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}})$	1.02	1.60	2.75

求该系统的 α 和 K 的值。

【思路探索】 将特性黏度公式 $[\eta]=K\cdot M_r^\alpha$ 两边取对数，得 $\ln[\eta]=\ln K+\alpha\ln M_r$，利用数据线性拟合得斜率与截距，便可求得 α 和 K 值。

【解题过程】 $[\eta]=KM_r^\alpha$，两边取对数

$$\ln[\eta]=\ln K+\alpha\ln M_r$$

以 $\ln[\eta]\sim\ln M_r$ 作图，得一直线

根据表中数据分别求一系列的 $\ln[\eta]$ 及 $\ln M_r$，利用求得数据进行线性拟合，得斜率 $\alpha=0.74$

截距 $\ln K=-7.7$，则 $K=4.5\times10^{-4}$

24. 在25 ℃下，有一聚苯乙烯的甲苯溶液，测得其特性黏度为 $[\eta]=0.0523\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$。已知该系统的 K 和 α 的值分别为 $K=2.72\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$ 和 $\alpha=0.62$，求该聚苯乙烯的摩尔质量。

【解题过程】 特性粘度

$$[\eta]=KM_r^\alpha$$

两边取对数 $$\ln[\eta]=\ln K+\alpha\ln M_r$$

则 $$M_r=117.7\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

25. 298 K 时，在某半透膜的两边分别放浓度为 $0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的大分子有机物 RCl 和浓度为 $0.50\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 NaCl 溶液，设有机物 RCl 能全部电离，但 R^+ 离子不能透过半透膜。计算达平衡后，膜两边各种离子的浓度和渗透压。

【解题过程】 设达到 Donnan 平衡时，通过半透膜的 Na^+ 和 Cl^- 浓度为 x

$[R^+]=0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

$[Cl^-]_{左}=0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}+x\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ $\quad[Na^+]_{左}=x\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

$[Na^+]_{右}=0.50\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}-x\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ $\quad[Cl^-]_{右}=0.50\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}-x\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

故 $$[0.1+x]=(0.50-x)^2$$

解得 $$x=0.227\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

所以平衡时离子浓度分布，膜左边为

$$[Cl^-]=0.327\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}},[Na^+]=0.227\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

膜右边为

$$[Cl^-]=[Na^+]=0.273\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

渗透压 $\Pi=\Delta cRT$

$$=[(0.1+0.1+x+x)-2(0.5-x)]\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\times RT$$
$$=0.108\times10^3\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}$$
$$=2.681\ 0^5\ \mathrm{Pa}$$

26. 25 ℃时，在一半透膜口袋中装有 0.1 dm^3 很稀的 HCl 水溶液，其中溶有某一元大分子有机酸 HR1.3 g，设该有机酸在水中能完全电离。膜外是 0.1 dm^3 的纯水，当在 298 K 达成渗透平衡时，测得膜外水的 pH 为 3.26，测得膜电势为 34.9 mV，假定溶液为理想溶液。试求：

(1) 膜内溶液的 pH

(2) 该有机酸的平均摩尔质量。

【解题过程】 根据膜电势公式，有

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+,内}}{a_{H^+,外}} = -0.059\ 16\ pH_{内} + 0.059\ 16\ pH_{外}$$

故

$$pH_{内} = pH_{外} - \frac{\Delta\varphi}{0.059\ 16} = 3.26 - \frac{0.034\ 9}{0.059\ 16} = 2.67$$

(2) 根据 pH 值分别求得 H^+ 浓度为

$$[H^+]_{外} = 10^{-3.26}\ mol\cdot dm^{-3} = 0.005\ 50\ mol\cdot dm^{-3}$$

$$[H^+]_{内} = 10^{-2.67}\ mol\cdot dm^{-3} = 0.002\ 14\ mol\cdot dm^{-3}$$

由膜平衡条件，得

$$[H^+]_{外}[Cl^-]_{外} = [H^+]_{内}[Cl^-]_{内}$$

为保持电中性 $[Cl^-]_{外} = [H^+]_{外}$，则

$$[Cl^-]_{内} = \frac{[H^+]^2_{外}}{[H^+]_{内}} = \left(\frac{0.000\ 550^2}{0.002\ 14}\right)\ mol\cdot dm^{-3} = 1.41\times 10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$$

根据电荷平衡 $[R^-] = [H^+]_{内} - [Cl^-]_{内} = 2.00\times 10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}$

而 $[R^-] = [HR]$，所以

$$M = \frac{1.3\times 10^{-3}\ kg/0.1\ dm^3}{2.0\times 10^{-3}\ mol\cdot dm^{-3}} = 6.5\ kg\cdot mol^{-1}$$

复习题参考答案

1. 用 As_2O_3 与略过量的 H_2S 制成的硫化砷 As_2S_3 溶胶，试写出其胶团的结构式。用 $FeCl_3$ 在热水中水解来制备 $Fe(OH)_3$ 溶胶，试写出 $Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构。

答：

$$\underbrace{\underbrace{\underbrace{[As_2S_3)_m nHS}_{\text{胶核}}\cdot(n-x)H^+]^{x-}}_{\text{胶粒}}\ xH^+}_{\text{胶团}}$$

$$\underbrace{\underbrace{\{\underbrace{[Fe(OH)_3]_m nFe(OH)_2^+}_{\text{胶核}},(n-x)Cl^-\}^{x-}}_{\text{胶粒}}\ xCl^-}_{\text{胶团}}$$

2. 在以 KI 和 $AgNO_3$ 为原料制备 AgI 溶胶时，或者使 KI 过量，或者使 $AgNO_3$ 过量，两种情况所制得的 AgI 溶胶的胶团结构有何不同?胶核吸附稳定离子时有何规律?

答:(1)KI 过量时，I^- 在胶核表面上优先被吸附，制得 AgI 溶胶的胶团结构为

$$[(AgI)_m nI^-,(n-x)K^+]^{x-}xK^+$$

$AgNO_3$ 过量时，Ag^+ 在胶核表面上优先被吸附，制得 AgI 溶胶的胶团结构为

$$[(AgI)_m nAg^+,(n-x)NO_3^-]^{x+}xNO_3^-。$$

(2) 胶核吸附稳定离子时，首先吸附使胶核不易溶解的离子及水化作用较弱的负离子。

3. 胶粒发生 Brown 运动的本质是什么? 这对溶胶的稳定性有何影响?

答:(1) 胶粒发生 Brown 运动的本质是液体分子的热运动。

(2) 由于胶粒的 Brown 运动，使溶胶在重力场中不易沉降，具有动力稳定性。

4. Tyndall 效应是由光的什么作用引起的?其强度与入射光波长有什么关系?粒子大小范围落在什么范围内可以观察到 Tyndall 效应?为什么危险信号要用红灯显示?为什么早霞、晚霞的色彩特别鲜艳?

答:(1)Tyndall 效应是由光的散射作用引起的，其强度与入射光线波长的 4 次方成反比，粒子的半径小于入射光波长时可观察到 Tyndall 效应。

(2) 危险信号用红灯显示是因为红光波长长，透射作用显著，透射作用显著;色彩鲜艳的早霞和晚霞都是天空透射光的色彩。

5. 电泳和电渗有何异同点?流动电势和沉降电势有何不同?这些现象有什么应用?

答:(1) 电泳是在外电场的作用下带有电荷的溶胶粒子作定向的迁移;电渗是在外加电场下，可以观察到分散介质会通过多孔性物质(如素瓷片或固体粉末压制成的多孔塞)而移动，即固相不动而液相移动。

(2) 在外力作用下(例如压力)使液体在毛细管中经毛细管或多孔塞时(后者是由多种形式的毛细管所构成的管束)，液体介质相对于静止带电表面流动而产生的电势差，称之为流动电势，它是电渗作用的伴随现象。在外力作用下(主要是重力)分散相粒子在分散介质中迅速沉降，则在液体介质的表面层与其内层之间会产生电势并差，称之为沉降电势，它是电泳作用的伴随现象。

(3) 这些电动现象的应用有生产电镀橡胶、电泳涂漆、工业上的静电除尘、工业和工程中泥土和泥炭的脱水等等。

6. 在由等体积的 0.08 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 KI 和 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液制成的 AgI 溶胶中，分别加入浓度相同的下述电解质溶液，请由大到小排出其聚沉能力大小的次序。

(1)NaCl;(2)Na_2SO_4;(3)$MgSO_4$;(4)$K_3[Fe(CN)_6]$

答:(4) > (2) > (3) > (1)

7. 在两个充有 0.001 $mol\cdot dm^{-3}$ KCl 溶液的容器之间放一个 AgCl 晶体组成的多孔塞，其细孔道中也充满了 KCl 溶液。在多孔塞两侧放两个接直流电源的电极。问通电时，溶液将向哪一极方向移动?若改用 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液，在相同外加电场中，溶液流动速度是变快还是变慢?若用 $AgNO_3$ 溶液代替原来用的 KCl 溶液，情形又

将如何?

答:(1) 细孔道中充满 KCl 溶液,AgCl 晶体吸附 Cl^- 使介质带正电,因此通电时溶液向负极移动。

(2) 增加 KCl 溶液的浓度,ζ 电位下降,因此溶液流动速度变慢。

(3) 若用 $AgNO_3$ 溶液代替 KCl 溶液,通电时溶液向正极移动,增加 $AgNO_3$ 溶液的浓度,溶液流速也变慢。

8. 大分子溶液和(憎液)溶胶有哪些异同点?对外加电解质的敏感程度有何不同?

答:(1) 大分子溶液和溶胶都由直径为 $1\sim100$ nm的胶粒组成,但大分子溶液是单分子胶粒而溶胶是许多分子组成的胶粒,它们都具有胶体的一些特性,如扩散慢、不透过半透膜,有 Tyndall 效应等,但大分子溶液是分子分散的真溶液,是热力学中稳定,可逆的系统,而溶胶不是。

9. 大分子化合物有哪几种常用的平均摩尔质量?这些量之间的大小关系如何?如何用渗透压法较准确地测定蛋白质(不在等电点时) 的平均摩尔质量?

答:(1) 数均摩尔质量 $\overline{M}_n$,质均摩尔质量 $\overline{M}_m$,z 均摩尔质量 $\overline{M}_z$。

(2) 一般的大分子化合物分子大小是不均匀的,这三种平均值的大小为 $\overline{M}_z > \overline{M}_m > \overline{M}_n$,分子愈不均匀,这三种平均值的差别就愈大。

(3) $\dfrac{\Pi}{c}=\dfrac{RT}{M_n}+A_2c$,以$\dfrac{\Pi}{c}$ 对 c 作图,在低波度范围内为一直线,外推到 $c=0$ 处可得$\dfrac{RT}{M_n}$,从而求得数均摩尔质量

10. 试解释:① 江河入海处,为什么常形成三角洲?② 加明矾为何能使混浊的水澄清?③ 使用不同型号的墨水,为什么有时会使钢笔堵塞而写不出来?④ 重金属离子中毒的病人,为什么喝了牛奶可使症状减轻?⑤ 做豆腐时"点浆" 的原理是什么?哪些盐溶液可用来点浆?⑥ 常用的微球形硅胶和做填充料的玻璃珠是如何制备的?用了胶体和表面化学中的哪些原理?请尽可能多地列举出日常生活中遇到的有关胶体的现象及其应用。

答:(1) 这些现象都可以用溶胶的聚沉来解释,影响溶胶稳定性的因素是多方面的,例如电解质的作用、胶体系统的相互作用、溶胶的浓度、温度等等。

例如,江河中常含有大量带负电的 SiO_2 溶胶,而海水中含有 NaCl 电解质,河水与海水相遇时,使其中的胶粒发生聚沉,聚沉物逐渐累积便形成了三角洲。

钢笔墨水属于胶体分散溶液,不同型号的墨水由于使用的原料不同会带有不同类型的电荷,混合使用可能发生聚沉使钢笔堵塞。

豆腐浆是含有蛋白质的负电溶胶系统,"点浆" 是向其中加入 $MgCl_2$、$CaSO_4$ 等电解质,电解质阴离子使蛋白质溶胶发生盐析作用。

(2) 有关胶体的现象还有 Tyndall 现象,天空和海洋都是蔚蓝色的,等等。

11. 憎液溶胶是热力学上的不稳定系统,但它能在相当长的时间内稳定存在,试解释原因。

答:憎液溶胶虽然是热力学上的不稳定系统,但由于溶胶的粒子,Brown 运动剧烈,在重力场中不易沉降,具有动力稳定性。另外,由于存在 ζ 电位和胶粒周围的水化胶,也使憎液溶胶在相当长的时间内稳定存在。

12. 试从胶体化学的观点解释，在进行重量分析时为了使沉淀完全，通常要加入相当数量的电解质(非反应物)或将溶液适当加热。

答：加入相当数量的电解质能显著降低动电电势，使溶胶易于聚沉。适当加热可加快胶粒的热运动，增加胶粒互相碰撞的频率，使聚沉机会增加，二者都有利于沉淀完全。

13. 何谓乳状液？有哪些类型？乳化剂为何能使乳状液稳定存在？通常鉴别乳状液的类型有哪些方法？其根据是什么？何谓破乳？何谓破乳剂？有哪些常用的破乳方法？

答：(1) 乳状液是由两种液体所构成的分散系统，它是一种液体以极小的液滴形式分散在另一种与其不相混溶的液体中所构成的。乳状液分为水包油型(O/W型)和油包水型(W/O型)。

(2) 乳化剂的作用在于使机械分散所得的液滴不相互聚结。

(3) 鉴别乳状液类型的方法有：

稀释法——乳状液能为其外液体所稀释，所以凡是其性质与乳状液外相相同的液体就能稀释乳状液。

染色法——以微量的油溶性有色染料加到乳状液中，若整个乳液带有染料颜色，则该乳装状液就是W/O型乳状液，如果只有其中的小液滴带有染料的颜色，则是O/W型乳状液，如果用水溶性染料来测试，则结果恰好相反。

电导法——以水为外相的O/W型乳状液有较好的电导性能，而W/O型乳状液的电导性能很差。

(4) 破乳是使两种液体完全分离，化学破乳加入破乳剂，破坏乳化剂的吸附膜，常用的破乳方法有：加热破乳、高压电破乳、过滤破乳、化学破乳等。

14. 凝胶中分散相颗粒间相互联结形成骨架，按其作用力不同可以分为哪几种？各种的稳定性如何？什么是触变现象？

答：(1) 凝胶分为弹性凝胶和刚性凝胶，弹性凝胶分散介质(即溶剂)的脱除和吸收具有可逆性，刚性凝胶则不可逆。

(2) 触变现象是溶胶与凝胶互相转化的现象。

15. 何谓纳米材料？纳米材料通常可分为哪些类型？目前有哪些常用的制备方法？纳米材料有何特性？有哪些应用前景？

答：(1) 纳米材料是晶粒(或组成相)在任一维上的尺寸小于100 nm的材料，是由粒径尺寸介于1～100 nm之间的超细微粒组成的固体材料。

(2) 纳米材料按宏观结构可分为由纳米粒子组成的纳米块、纳米膜和多层纳米膜及纳米纤维等，按材料结构分为纳米晶体、纳米非晶体和纳米准晶体，按空间形态可分为一维纳米线(或丝)、二维纳米膜和三维纳米粒。

(3) 制备纳米粒子的物理方法有：球磨法、超声分散法、真空镀膜法、激光溅射法、共沉法等。化学方法有：沉淀法、水热法、溶胶—凝胶法、还源法、电沉淀法、相转移法、纳米粒子自组织合成法、模板法等。

(4) 纳米材料具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。

(5) 纳米材料可用于光学材料、催化材料、储氢材料、电功能材料、磁功能材料、超微电极等很多领域，并且纳米技术的微型化在化学、物理、电子工程及生命科学等学科的交叉领域中发挥着重要作用。

期末测试题及参考答案

期末测试题一

一、填空题(每空1分,共20分)

1. 理想气体向真空急速膨胀过程的 W ________ 0, ΔH ________ 0。

2. 1 mol理想气体从同一始态 $A(p_1, V_1, T_1)$ 分别经过绝热可逆膨胀到 $B(p_2, V_2, T_2)$ 和绝热不可逆膨胀到 $B'(p_2, V'_2, T'_2)$ 两个过程,这两个过程具有的关系是: T_2 ________ T'_2, V_2 ________ V'_2, ΔS ________ $\Delta S'$。

3. 273 K,标准大气压力下,1 mol固体冰融化为水,其 ΔU ________ 0, ΔH ________ 0。

4. NH_4Cl (s) 在抽空容器中,部分分解为 NH_3 (g) 和 HCl (g),达到平衡后,体系中的独立组分数 C 为________,相数 Φ 为________,自由度 f 为________。

5. 用化学势表示反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow y\text{Y} + z\text{Z}$ 的平衡条件是:________。

6. 在25 ℃,H_2 和CO溶于水中的亨利系数分别为 7.11×10^6 Pa·kg·mol^{-1} 和 5.79×10^6 Pa·kg·mol^{-1},由亨利定律可知,在相同压力下,H_2 在水中的溶解度________CO在水中的溶解度。(选择填"大于""小于"或"等于")

7. 在25 ℃,O_2 和 N_2 溶于水中的亨利系数(单位:Pa·kg·mol^{-1})分别为 4.40×10^6 和 8.68×10^6,由亨利定律可知,在相同压力下,O_2 在水中的溶解度________ N_2 在水中的溶解度。(选择填"大于""小于"或"等于")

8. 溶质在表面层浓度大于本体浓度称为________,表面吸附量 $\Gamma > 0$,增加浓度使表面张力________;当 $\Gamma < 0$ 时,增加浓度使表面张力________,即溶液在表面层发生________。

9. 对于分散体系,如果按照粒子的大小来区分,当粒子半径为________时,称为分子(或离子)分散体系;半径为________时,称为胶体分散体系;半径为________时,称为粗分散体系。

二、选择题(每题2分,共30分)

1. 下列过程中,系统内能变化不为零的是(　　)

A. 不可逆循环过程　　B. 可逆循环过程

C. 两种理想气体的混合过程　　D. 纯液体的真空蒸发过程

2. 盖斯定律包含了两个重要问题,即(　　)

A. 热力学第一定律和热力学第三定律

B. 热力学第一定律及热的基本性质

C. 热力学第三定律及热的基本性质

D. 热力学第一定律及状态函数的基本特征

3. 有下述两种说法(　　)

(1) 自然界中,风总是从化学势高的地域吹向化学势低的地域

(2) 自然界中,水总是从化学势高的地方流向化学势低的地方

上述说法中,正确的是(　　)

A. (1)　　B. (2)　　C. (1) 和(2)　　D. 都不对

4. 下列对某物质临界点的描述中,哪点是不正确的(　　)

A. 临界常数 T_C、p_C、V_C 皆为定值

B. 在临界点处 $V_{C,m(g)} = V_{C,m(l)}$

C. 临界温度是气体可加压液化的最高温度

D. 临界温度是气体可加压液化的最低温度

5. 离子独立运动定律适用于(　　)

A. 强电解质溶液　　B. 弱电解质溶液

C. 无限稀电解质溶液　　D. 理想稀溶液

6. 形成理想液态混合物过程的混合性质是(　　)

A. $\Delta_{mix}H = 0, S > 0$　　B. $\Delta_{mix}H < 0,\ S = 0$

C. $\Delta_{mix}H > 0,\ S = 0$　　D. $\Delta_{mix}H = 0,\ S < 0$

7. 晴朗的天空呈蓝色,这是因为:(　　)

A. 光的散射作用　　B. 光的透射作用

C. 光的反射作用　　D. 光的相互干扰作用

8. 在 KI 溶液中加入稍过量 $AgNO_3$ 溶液,得到溶胶的胶团结构可表示为(　　)

A. $[(AgI)m \cdot nI \cdot (n-x) \cdot K] \cdot xK$

B. $[(AgI) \cdot nNO \cdot (n-x) \cdot K] \cdot xK$

C. $[(AgI) \cdot nAg \cdot (n-x)I] \cdot xK$

D. $[(AgI) \cdot nAg \cdot (n-x)NO] \cdot xNO$

9. 在 400 K时,液体 A、B 的蒸气压分别为 4×10^4 Pa, 6×10^4 Pa,两者构成理想液体混合物,平衡时在液相中 A 的摩尔分数为 0.6,则在气相中 B 的摩尔分数为(　　)

A. 0.31　　B. 0.40　　C. 0.50　　D. 0.60

10. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $2FeCl_3 \cdot 7H_2O$, $2FeCl_3 \cdot 5H_2O$, $FeCl_3 \cdot 2H_2O$ 四种水合物,则该体系的独立组分数 C 和在恒压下最多可能的平衡共存的相数 Φ 分别为(　　)

A. $C = 3, \Phi = 4$　　B. $C = 2, \Phi = 4$

C. $C = 2, \Phi = 3$　　D. $C = 3, \Phi = 5$

11. 物理吸附和化学吸附有许多不同之处,下面的说法中不正确的是(　　)

A. 物理吸附是分子间力起作用,化学吸附是化学键力起作用

B. 物理吸附有选择性,化学吸附无选择性

C. 物理吸附速率快,化学吸附速率慢

D. 物理吸附一般是单分子层或多分子层,化学吸附一般是单分子层

12. 电导测定在实验室或实际生产中被广泛应用,但下列题中哪个是不能通过电导测定得以解决的?(　　)

A. 求难熔盐的溶解度　　B. 求忌电解质的电离度

C. 求平均活度系数　　D. 测电解质溶液的浓度

13. 涉及化学动力学的以下说法中不正确的是(　　)

A. 一个反应的反应趋势大，其速率却不一定快

B. 一个实际进行的反应，它一定同时满足热力学条件和动力学条件

C. 化学动力学不研究能量的传递或变化问题

D. 快速进行的化学反应，其反应趋势不一定大

14. 一个复杂化学反应可用平衡态近似法处理的条件是(　　)

A. 反应速率快，迅速达到化学平衡态

B. 包含可逆反应且很快达到平衡，其后的基元步骤速率慢

C. 中间产物浓度小，第二步反应慢

D. 第一步反应快，第二步反应慢

15. 某气体的状态方程为 $p[(V/n)-b]=RT$ ，式中 b 为常数，n 为物质的量。若该气体经一等温过程，压力自 p_1 变至 p_2，则下列状态函数的变化，何者为零?(　　)

A. ΔU　　B. ΔH　　C. ΔS　　D. ΔG

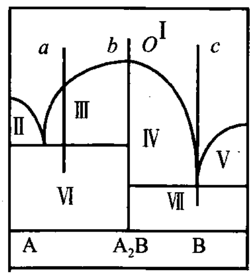
三、相图题(共 10 分)

1. 右图是 A-B 二组分体系在标准大气压下的相图。

(1) 标出各相区存在的相态；

(2) 画出组成为 a、b、c 的熔液的步冷曲线；

(3) 用相律分析 O 点(即弧线与直线 b 的交点)的自由度；



四、计算题(共 40 分)

1. 5 mol 过冷水在 -5 ℃，101.3 kPa 下凝结为冰，计算过程的 ΔG，并判断过程在此条件下能否发生。已知水在0 ℃，101.3 kPa 下凝固热 $\Delta H_{m,凝}=-6.009\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，水的平均热容为75.3 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，冰的平均热容为 37.6 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。(10 分)

2. 将 1 mol 甲苯在 101.325 Pa，383 K(正常沸点)下与 383 K 的热源接触，使它向真空容器中蒸发变为 1 mol，101.325 Pa 下的甲苯蒸气，求该过程的 W、Q 、ΔH，ΔS 和 ΔG，并用有关判据说明该过程是否可逆。已知 383 K 时甲苯的 $\Delta_{vap}H_m=33.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，假设蒸气为理想气体。

3. 电池 Pt，H_2(101.325 kPa) | HCl(0.1 $mol\cdot kg^{-1}$) | Hg_2Cl_2(s)－Hg，电池电动势与温度的关系为：$E(V)=0.069\,4+1.88\times10^{-3}T-2.9\times10^{-6}T^2$，98 K 时若有 $2F$ 的电量通过电池，则

(1) 写出该电池的电极反应及电池反应；

(2) 计算该电池反应的 $\Delta_r H_m$，$\Delta_r S_m$；

(3) 计算电池可逆放电时与环境交换的热 Q_r。

4. 298 K 时，$N_2O_5(g) = N_2O_4(g) + 1/2\ O_2(g)$，该分解反应的半衰期 $t_{1/2}=5.7$ h，此值与 N_2O_5(g) 的起始浓度无关。试求：(1) 该反应的速率常数；(2) 在 298 K 时，N_2O_5(g) 转化掉 90% 所需的时间；(3) 在 318 K 时，该分解反应的半衰期为多少。已知该反应的活化能为 56.13 $kJ\cdot mol^{-1}$，此值不随温度而变化。

期末测试题二

一、选择题(每题 2 分，共 20 分)

1. 对于下列的四种表述：

(1) 因为 $\Delta H = Q_p$，所以只有等压过程才有 ΔH

(2) 因为 $\Delta H = Q_p$，所以 Q_p 也具有状态焓数的性质

(3) 公式 $\Delta H = Q_p$ 只适用于封闭体系的等压过程

(4) 对于封闭体系经历一个不作其它功的等压过程，其热量只决定于体系的始态和终态

上述诸结论中正确的是： (　　)

A. (1),(2)　　B. (2),(3)　　C. (1),(4)　　D. (3),(4)

2. 理想气体反应 $N_2O_5(g) = N_2O_4(g) + (1/2)O_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 41.84 $kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta C_p = 0$，试问增加 N_2O_4 平衡产率的条件是： (　　)

A. 降低温度　　B. 提高压力

C. 等温等容加入惰性气体　　D. 提高温度

3. 下列电池的电动势与氯离子活度无关的是： (　　)

A. $Zn | ZnCl_2(aq) | Cl_2(p), Pt$;

B. $Zn | ZnCl_2(aq) | KCl(aq) | AgCl, Ag$;

C $Ag, AgCl | KCl(aq) | Cl_2(p), Pt$;

D. $Pt, H_2(p) | HCl(aq) | Cl_2(p), Pt$。

4. $NH_4HS(s)$ 和任意量的 $NH_3(g)$ 和 $H_2S(g)$ 达平衡时，下列选项正确的是 (　　)

A. $S = 3,\ C = 2,\ f = 2,\ f = 2$

B. $S = 3,\ C = 1,\ f = 2,\ f = 1$

C. $S = 3,\ C = 2,\ f = 3,\ f = 2$

D. $S = 3,\ C = 3,\ f = 2,\ f = 3$

5. 在相同的温度及压力下，把一定体积的水分散成许多小水滴，经这一变化过程，以下性质保持不变的是 (　　)

A. 总表面能　　B. 比表面

C. 液面下的附加压力　　D. 表面张力

6. 恒温时，在 A-B 双液系中，若增加 A 组分使其分压 p_A 上升，则 B 组分在气相中的分压 p_B 将 (　　)

A. 上升　　B. 下降　　C. 不变　　D. 不确定

7. 当发生极化作用时，两电极的电极电势的变化为 (　　)

A. $\varphi_{阳}$ 变大，$\varphi_{阴}$ 变小

B. $\varphi_{阳}$ 变小，$\varphi_{阴}$ 变大

C. 两者都变大

D. 两者都变小

8. 反应$CO(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO_2(g)+H_2(g)$在873 K，100 kPa下达化学平衡，当压力增至5 000 kPa时，各气体的逸度因子为$\gamma(CO_2)=1.90$，$\gamma(H_2)=1.10$，$\gamma(CO)=1.23$，$\gamma(H_2O)=0.77$，则平衡点将 ( )

A. 向右移动　　B. 不移动　　C. 向左移动　　D. 无法确定

9. 将一毛细管插入水中，毛细管中水面上升 5 cm，在 3 cm 处将毛细管折断，这时毛细管上端 ( )

A. 水从上端溢出　　B. 水面呈凹形弯月面

C. 水面呈凸面　　D. 水面呈水平面

10. 已知 373 K 时液体 A 的饱和蒸气压为 10^5 Pa，液体 B 的饱和蒸气压为 0.5×10^5 Pa。设 A 和 B 构成理想溶液，则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时，在气相中 A 的摩尔分数为 ( )

A. 1　　B. 1/2　　C. 2/3　　D. 1/3

二、填空题(每空 1 分，共 20 分)

1. 在一封闭的铝锅内装半锅水，放在炉子上加热，以水和蒸汽为系统，则 Q______0。

2. 半衰期为 10 天的某放射性元素净重 8 克，40 天后其净重为________克。

3. 一个抑制剂结合到碳酸酐酶中去时，在 298 K 下反应的平衡常数为 $K_a^\ominus=4.17\times10^7$，$\Delta_r H_m^\ominus=-45.1\ kJ\cdot mol^{-1}$，则在该温度下反应的 $\Delta_r S_m^\ominus=$______$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

4. $\Delta H=\int nC_{p,m}dT$ 的使用条件是：________。

5. 在碱性介质中，将化学反应$Pb(s)+HgO(s)=\!=\!=Hg(l)+PbO(s)$设计为电池，其正极反应为________；正极电极电势 φ_+ 表达式为________；其负极反应为________；负极电极电势 φ_- 表达式为________。

6. $NH_4Cl(s)$ 在抽空容器中，部分分解为 $NH_3(g)$ 和 $HCl(g)$，达到平衡后，体系中的独立组分数 C 为________，相数 Φ 为________，自由度 f 为________。

7. 273 K，标准大气压力下，1 mol 固体冰融化为水，其 ΔU ________ 0，ΔH ________ 0。

8. 水在三相点附近的蒸发焓为45 $kJ\cdot mol^{-1}$，熔化焓为6 $kJ\cdot mol^{-1}$，则此时冰的升华焓为________ $kJ\cdot mol^{-1}$。

9. 在 298 K 时，气相反应 $N_2O_4(g)=\!=\!=2NO_2(g)$ 的 $K_p^\ominus=0.1132$，当 $p(N_2O_4)=p(NO_2)=1$ kPa 时，反应将向________移动。当 $p(N_2O_4)=10$ kPa，$p(NO_2)=1$ kPa 时，反应将向________移动。

10. 298 K 时，有一仅能透过水的渗透膜，将 0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ 和 0.001 $mol\cdot dm^{-3}$ 的蔗糖溶液分开，欲使该系统达平衡，需在________溶液上方施加压力为________。

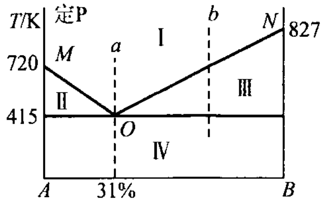
11. 在温度 T，压力 p 时，理想气体反应 $C_2H_6(g)=\!=\!=H_2(g)+C_2H_4(g)$ 的平衡常数 K_c/K_x 比值为________。

12. 环氧乙烷的分解为一级反应，380 ℃ 时 $t=363$ min，活化能 $=217\ kJ\cdot mol^{-1}$；

则450 ℃时分解75%环氧乙烷所需时间约为________min。

三、相图题(10分)

如图是金属A和B通过实验绘制的相图。



(1) 试给出 Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ 区的相数和自由度;

(2) 给出金属A和B在压强为p时的熔点;

(3)O点称为______点,O点的组成称为______,给出O点温度、组成及自由度;

(4) 绘出组成在a、b点冷却的步冷曲线。

四、计算题(每题10分,共50分)

1. 1 mol理想气体从300 K,100 kPa下,等压加热到600 K,求此过程的Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG。已知此理想气体300 K时的$S_m = 150.0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$C_{p,m} = 30.0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

2. 298 K时,$N_2O_5(g) \longrightarrow N_2O_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$,该分解反应的半衰期$t_{1/2} = 5.7\ h$,此值与$N_2O_5(g)$的起始浓度无关。试求:

(1) 该反应的速率常数;

(2) 在298 K时,$N_2O_5(g)$转化掉90%所需的时间;

(3) 在318 K时,该分解反应的半衰期为多少。已知该反应的活化能为56.13 KJ·mol^{-1},此值不随温度而变化。

3. 26 ℃时,KCl和$NaNO_3$溶液的极限摩尔电导率及离子的极限迁移如下:

	$\Lambda_m^\infty(S,m^2,mol^{-1})$	t_+^∞
KCl	$1.498\,5\times10^{-2}$	0.490 6
$NaNO_3$	$1.215\,8\times10^{-2}$	0.412 4

计算:

①NaCl溶液的极限摩尔电导率$\Lambda_m^\infty(NaCl)$

②NaCl溶液中Na^+离子的极限迁移数$t_m^\infty(Na^+)$和极限淌度$U^\infty(Na^+)$

4. 298 K时,下述电池的电动势为1.228 V:Pt | $H_2(p^\ominus)$ | $H_2SO_4(0.01mol \cdot kg^{-1})$ | $O_2(p^\ominus)$ | Pt

已知$H_2O(l)$的标准摩尔生成焓为$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) = -285.83\ kJ \cdot mol^{-1}$。试求:

(1) 写出电极反应、电池反应,求该电池的温度系数;

(2) 该电池在273 K时的电动势。设反应焓在该温度区间内为常数,电池电动势的温度系数恒定。

5. 有1 mol甲苯$CH_3C_6H_5(l)$在其沸点383.2 K时蒸发为气体,计算该过程的Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA和ΔG。已知在该温度下,甲苯的汽化热为362 kJ·kg^{-1}。

参考答案

期末测试题一

一、填空题

1. =　　=
2. <　<　<
3. >　>
4. 1　2　1
5. $y\mu_Y + z\mu_Z - a\mu_A - b\mu_B = 0$
6. <
7. >
8. 正吸附　　下降　　上升　　负吸附
9. $r < 10^{-9}m$，$10^{-9} < r < 10^{-7}m$，$r > 10^{-7}m$

二、选择题

1\. D　2. D　3. A　4. D　5. C　6. A　7. A　8. D　9. C　10. C

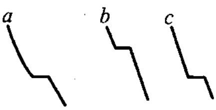
11\. B　12. C　13. C　14. B　15. A

三、相图题

1\. (1) Ⅰ 区：熔液(l)；Ⅱ 区：A(s) + L；Ⅲ 区：A_2B(s) + L；Ⅳ 区：A_2B(s) + L

Ⅴ 区：B(s) + L；Ⅵ 区：A_2B(s) + A(s)；Ⅶ 区：B(s) + A_2B(s)　　(4 分)

(2)



(3 分)

(3) O 点：$C = 1, \Phi = 2, f = C - \Phi + 1 = 0$　　(3 分)

四、计算题

1\. 解：题意所给过程可以设计成如下的途径：

H_2O(l) $n = 5.00$mol， $t_1 = -5$℃ $p = 101.3$kPa	$\xrightarrow{\Delta G}$	H_2O(s) $n = 5.00$ mol， $t_1 = -5$ ℃ $p = 101.325$ kPa
↓ ΔG_1		↓ ΔG_3
H_2O(l) $n = 5.00$ ， $t_1 = 0$ ℃ $p' = 101.3$ kPa	$\xrightarrow{\Delta G_2}$	H_2O(s) $n = 5.00$ mol， $t_1 = 0$ ℃ $p' = 101.3$ kPa

(2 分)

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 1883 - 30045 - 940 = -29\ 102\ J$ （4分）

$\Delta S_1 = nC_{p,m,水} \ln T_1/T_2 = 5 \times 75.3\ln 273.2/268.2 = 6.93\ J \cdot K^{-1}$

$\Delta S_2 = \Delta H_{m,凝}/T = 5 \times (-6009 \times 10^3)/273.2 = -110.0\ J \cdot K^{-1}$

$\Delta S_3 = nC_{p,m,冰} \ln T_2/T_1 = 5 \times 37.6\ln 268.2/273.2 = 3.47\ J \cdot K^{-1}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 6.95 - 110.0 - 3.47 = -106.5\ J \cdot K^{-1}$ （6分）

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -29102 - 268.2 \times (-106.5) = -539\ J < 0$ （8分）

$W' = 0$，等温，等压，$\Delta G < 0$，水可以自动结冰。 （10分）

2. 解：$W = 0$，$\Delta H = 33.5\ KJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - \Delta n_g RT = 33500 - 1 \times 8.314 \times 383 = 3\ 0315.7\ J$

$Q = \Delta U = 30315.7\ J \quad \Delta G = 0$

$$\Delta S_{体} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{T} = \frac{33\ 500}{383} = 87.46\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T} = -\frac{Q_{体}}{T} = -\frac{3\ 0315.7}{383} = -79.157 J \cdot K^{-1}$$

$\Delta S_{隔} = \Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 8.31\ J \cdot K^{-1} > 0$，是不可逆过程。

3. 解：(1) 电极反应 $H_2 - 2e = 2H^+$

电池反应 $\dfrac{Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-}{HgCl_2(s) + H_2 = 2Hg + 2HCl}$ （3分）

(2) $\Delta_r H_m = -63.05\ kJ \cdot mol^{-1}$ （7分）

$\Delta_r S_m = 29.34\ kJ \cdot mol^{-1}$ （10分）

(3) $Q_t = 8.743\ kJ \cdot mol^{-1}$

4. 解：(1) 因为 $N_2O_5(g)$ 的半衰期与起始浓度无关，所以，该反应为一级反应。

（1分）

由一级反应的半衰期公式：$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow k_1 = \dfrac{\ln 2}{5.7} = 0.1216 h^{-1}$ （3分）

(2) 由一级反应分解百分数表示的动力学公式：

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{0.121\ 6} \times \ln \frac{1}{1-90\%} = 18.94\ h$$ （6分）

(3) 由阿累尼乌斯公式：

$$\ln \frac{k(318)}{k(298)} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \ln \frac{k(318)}{5.7} = \frac{56.13 \times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318}\right) = 1.424\ 9$$

（8分）

则 $\dfrac{k(318)}{5.7} = 4.16 \Rightarrow k(318) = 23.71\ h^{-1}$ （9分）

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k(318)} = \frac{\ln 2}{23.71} = 0.299\ h。$$ （10分）

期末测试题二

一、选择题

1. D　2. B　3. C　4. A　5. C　6. B　7. A　8. C　9. B　10. C

二、填空题

1\. > 2. 0.5 3. −5.53

4\. 无相变无化学变化、不做非膨胀功的封闭体系的等压变温过程

5\. 正极反应：$HgO(s) + H_2O + 2e \longrightarrow Hg + 2OH^-$

正极电极电势：$\varphi_+ = \varphi^{\ominus}_{HgO,Hg} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{OH^-}}$

负极反应：$Pb(s) + 2OH^- - 2e \longrightarrow PbO(s) + H_2O$

负极电极电势：$\varphi_- = \varphi^{\ominus}_{PbO,Pb} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{OH^-}}$

6\. 1,2,1 7. >,> 8. 51 9. 右,左

10\. 0.01 $mol \cdot dm^{-3}$, 22 298 Pa

11\. $p/(RT)$ 12. 15 min

三、相图题

(1) Ⅰ 区：$\Phi = 1$、$f = C - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ (1分)

Ⅱ 区：$\Phi = 2$、$f = C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ (1分)

Ⅲ 区：$\Phi = 2$、$f = C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ (1分)

Ⅳ 区：$\Phi = 2$、$f = C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ (1分)

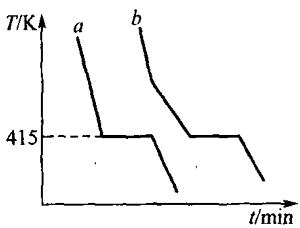
(2) 金属 A 和 B 在压强为 p 时的熔点分别为：720 K，827 K (1分)

(3) O 点：低共熔点 (0.5 分)；O 点的组成称：低共熔混合物 (0.5 分)

O 点温度：415 K(0.5 分)；组成：含 31% 的 B (0.5 分)；

自由度：$f = C - \varphi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ (1分)

(4) a、b 的步冷曲线为： (2分)



四、计算题

1\. 解：$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = -pV_2 + pV_1$

$= -nRT_2 + nRT_1 = nR(T_1 - T_2)$

$= 1\ mol \times 8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (300\ K - 600\ K) = -2\ 494.5\ J$ (2分)

$\Delta U = nc_{V,m}(T_2 - T_1)$

$= 1\ mol \times (30.00 - 8.314) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (600\ K - 300\ K) = 6\ 506\ J$

(3分)

$\Delta H = nc_{p,m}(T_2 - T_1) = 1\ mol \times 30.00\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (600\ K - 300\ K)$

$= 9\ 000\ J$ (4分)

$Q_p = \Delta H = 9\ 000\ J$ (5分)

$$\Delta S = nc_{p,m}\ln(T_2/T_1) = 1\ \text{mol}\times 30.00\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times\ln(600\ \text{K}/300\ \text{K})$$
$$= 20.79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (7分)$$

由 $S_m(600\ \text{K}) = S_m(300\ \text{K}) + \Delta S = (150.0+20.79)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$$= 170.79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (8分)$$

$$\Delta TS = n(T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= 1\ \text{mol}\times(600\ \text{K}\times 170.79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 300\ \text{K}\times 150.0\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$= 57\ 474\ \text{J}$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS = 9\ 000\text{J} - 57\ 474\ \text{J} = -48\ 474\ \text{J} \qquad (10分)$$

2. **解**:(1) 因为 $N_2O_5(g)$ 的半衰期与起始浓度无关,所以,该反应为一级反应。 (1分)

由一级反应的半衰期公式:$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow k_1 = \dfrac{\ln 2}{5.7} = 0.121\ 6\ \text{h}^{-1}$ (3分)

(2) 由一级反应分解百分数表示的动力学公式:

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y} = \frac{1}{0.121\ 6}\times\ln\frac{1}{1-90\%} = 18.94\ \text{h} \qquad (5分)$$

(3) 由阿累尼乌斯公式:

$$\ln\frac{k(318)}{k(298)} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \ln\frac{k(318)}{5.7} = \frac{56.13\times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{318}\right) = 1.424\ 9$$

则 $\dfrac{k(318)}{5.7} = 4.16 \Rightarrow k(318) = 23.71\ \text{h}^{-1}$ (8分)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k(318)} = \frac{\ln 2}{23.71} = 0.299\ \text{h} \qquad (10分)$$

3. **解**:(1) $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$ (1分)

$$= t_{\text{Na}^+}^\infty \Lambda_m^\infty(\text{NaNO}_3) + t_{\text{Cl}^-}^\infty \Lambda_m^\infty(\text{KCl})$$
$$= 0.412\ 4\times 1.215\ 9\times 10^{-2} + (1-0.490\ 6)\times 1.498\ 5\times 10^{-2}$$
$$= 1.264\ 8\times 10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (4分)$$

(2) $t_{\text{Na}^+}^\infty = \dfrac{\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+)}{\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)} = \dfrac{0.412\ 4\times 1.215\ 9\times 10^{-2}}{1.246\ 8\times 10^{-2}} = 0.396\ 5$ (7分)

$$U_{\text{Na}^+}^\infty = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+)}{F} = \frac{0.412\ 4\times 1.215\ 9\times 10^{-2}}{96\ 500} = 5.197\times 10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{S}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$$

(10分)

4. **解**:(1) 负极:$H_2(p^\ominus) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$;

正极 $H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应:$H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \longrightarrow H_2O(l)$ (2分)

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2\times 96\ 500\times 1.228 = -237\ 004\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 237.004\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad (3分)$$

由电池反应知:水的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$ 就等于该反应的焓变 $\Delta_r H_m$,故

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m \Rightarrow \Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T}$$

$$= \frac{(-285.83 + 237.004) \times 10^3}{298} = -163.85\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (6分)$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{zF} = \frac{-163.85}{2 \times 96\,500}$$

$$= -8.49 \times 10^{-4}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \qquad (7分)$$

(2) 由于反应焓在该温度区间内为常数,电池电动势的温度系数恒定。

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \Rightarrow E = \frac{zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - \Delta_r H_m}{zF}$$

$$= 273 \times (-8.49 \times 10^{-4}) - \frac{-285.83 \times 10^3}{2 \times 96\,500} = 1.258\ \text{V} \qquad (10分)$$

5. **解:**甲苯的摩尔质量 $M = 0.09\,214\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$。 (1分)

$Q_p = 0.092\,14 \times 362 \times 1 = 33.35\ \text{kJ}$ (3分)

$\Delta H = Q_p = 33.35\ \text{kJ}$ (4分)

$W = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT = -1 \times 8.314 \times 383.2$

$= -3\,186\ \text{J} = -3.186\ \text{kJ}$ (6分)

$\Delta U = Q + W = 33.35 - 3.186 = 30.16\ \text{kJ}$ (7分)

$\Delta G = 0$ (8分)

$\Delta A = W_R = -3.186\ \text{kJ}$ (9分)

$\Delta S = Q_R/T = Q_{p/T} = (33.35 \times 10^3)/383.2 = 87.03\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (10分)

读者反馈表

本表兼做会员入会信息表(11)

读者档案

姓　　名＿＿＿＿＿＿＿＿ 院　　系＿＿＿＿＿＿＿＿
地　　址＿＿＿＿＿＿＿＿ 邮　　编＿＿＿＿＿＿＿＿
E-mail＿＿＿＿＿＿＿＿ 电　　话＿＿＿＿＿＿＿＿
老师姓名＿＿＿＿＿＿＿＿ 邮　　箱＿＿＿＿＿＿＿＿

物理化学辅导及习题精解

1. 您是从何处购买到本书的?

□校内及周边书店 □民营书店
□大型零售书店 □新华书店
□网上书城
□其他＿＿＿＿＿＿＿＿

2. 您购买此书的原因(可多选):

□品牌信任 □封面设计
□正文内容 □答案详尽
□印刷质量 □图书价格
□网上书评
□其他(请指明)＿＿＿＿＿＿

3. 您购买此书的目的是:

□辅导课程学习 □考研
□应付作业考试
□其他(请指明)＿＿＿＿＿＿

4. 您身边同学会购买同步辅导书的比例大约为:

□20%以下 □20%至 50%
□50%至 80% □80%以上

5. 请根据您对本书的满意程度选择相应等级标准,填在括号内:

满意程度:A. 很满意 B. 比较满意 C. 一般 D. 不满意 E. 很不满意

封面设计[ ] 图书内文[ ]
图书版式[ ] 印刷质量[ ]
图书价格[ ] 图书纸张[ ]
图书总体评价[ ]

结合上述答案,请提出您对本书的改进建议

＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

6. 您认为本书的哪些板块还需改进?(可多选)

□知识结构 □同步自测题
□考点分析 □本章内容小结
□例题讲解 □习题解答

请沿此虚线剪下

您的改进建议____

____

7. 您认为本书的优点和缺点是什么?

优点是____

缺点是____

8. 您还有哪些课程在市面上买不到相关辅导书,或者市面上现有的辅导书不能满足您的要求? 您希望这些辅导书包括哪些内容?

____

____

9. 其他建议或意见

____

____

请将本反馈表寄至:

山东省济南市高新开发区舜华路 2000 号舜泰广场 8 号楼 15 层

山东星火国际传媒集团　读者服务部(收)

邮编:250101　　电话:400-623-1860　　**(购书汇款地址同上)**

您也可以通过电子邮件的方式和我们的编辑直接交流,我们的邮箱地址是:

duzhe001@sparke. com

请沿此虚线剪下

大学理工图书畅销精品

※ 同步测试卷系列

高等数学同步测试卷（同济六版）（上、下册）

线性代数同步测试卷（同济五版）

概率论与数理统计同步测试卷（浙大四版）

※ 数学手册系列

大学数学公式定理手册（高等数学、微积分、线性代数、概率统计）

※ 同步辅导系列

高等数学辅导（同济六版）

高等数学同步辅导（同济五版）

高等数学辅导及习题精解（同济六版）

线性代数辅导及习题精解（同济四版、同济五版）

概率论与数理统计辅导及习题精解（浙大三版、浙大四版）

物理化学辅导及习题精解（南京大学第五版）

分析化学辅导及习题精解（武汉大学第五版）（上册）

有机化学辅导及习题精解（高鸿宾第四版）

生物化学辅导及习题精解（王镜岩第三版）

※ 考研数学系列

考研数学历年真题点评（数学一、数学二、数学三）

考研数学全真试题与命题预测（数学一、数学二、数学三）

责任编辑/何　方

封面设计/星火视觉设计中心

更多精彩，敬请关注“星火英语官方微博”！

星火英语网 www.sparke.cn

读者服务热线 400-623-1860

ISBN 978-7-5634-1785-8

9 787563 417858 >

定　价：21.80元

MWN111

[General Information]
书名=《物理化学》辅导及习题精解　南京大学
页数=534
SS号=13030453